

Etude en spectrométrie de masse des cyclopentanes et cyclopentènes hydroxylés

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Gérard SINGY

de

CHENE-BOURG (Genève)

Thèse N° 1629

GENEVE

Editions Médecine et Hygiène

1973

Etude en spectrométrie de masse des cyclopentanes et cyclopentènes hydroxylés

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Gérard SINGY

de

CHENE-BOURG (Genève)

Thèse N° 1629

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1973

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur A. Buchs, directeur de thèse et d'une commission composée du professeur Th. Posternak et du docteur B. Willhalm, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 25 septembre 1973

Le doyen :
Jean Muller

Thèse No 1629



Les recherches faisant l'objet de cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Université de Genève, sous la direction du professeur Armand Buchs.

Qu'il me soit permis de remercier ici sincèrement le professeur Armand BUCHS, qui m'a fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande expérience en spectrométrie de masse, et qui m'a dispenser sans compter ses précieux conseils et m'a honoré de son amitié.

Je tiens à exprimer également toute ma reconnaissance au professeur Théodore POSTERNAK et à ses collaborateurs, les Drs. Georges WOLCZUNOWICZ et Florea COCU, pour m'avoir accueilli pendant plusieurs semestres dans les locaux du Laboratoire de Chimie Biologique et Organique Spéciale, où j'ai pu non seulement profiter du matériel de laboratoire et d'une riche collection de substances, mais encore de leur vaste expérience lors des synthèses que j'ai eu à faire.

Ma gratitude va encore au Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique, qui a subventionné une grande partie de ces recherches, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier M. et Mme Werner KLOETI et Melle Brigitte MAY, pour avoir mis à ma disposition leurs talents techniques, scientifiques et artistiques.

A ma mère

A ma femme

TABLE DES MATIERES

		Page
I.	INTRODUCTION	1
II.	PARTIE THEORIQUE	3
II.1.	Spectrométrie de masse	3
II.1.1.	Réactions de dégradation	3
II.1.2.	Définitions	4
II.2.	Isomérie et spectrométrie de masse	6
II.2.1.	Isomérie de position	6
II.2.2.	Isomérie géométrique	7
II.2.3.	Stéréoisomérie	7
III.	PARTIE EXPERIMENTALE	9
III.1.	Appareils utilisés	9
III.1.1.	Mesures à basse résolution	9
III.1.2.	Mesures à haute résolution	10
III.2.	Utilisation de la programmation	12
III.3.	Etude de la fragmentation des cyclitols dé-	
	rivés du cyclopentane et du cyclopentène	31
III.3.1.	Rappels théoriques et bibliographiques sur	
	la fragmentation des alcools et des compo-	
	sés polyhydroxylés aliphatiques	31
III.3.1.1.	Alcools aliphatiques saturés	31
III.3.1.2.	Alcools aliphatiques insaturés	33
III.3.1.3.	Composés polyhydroxylés aliphatiques	33
III.3.2.	Liste des cyclitols dérivés du cyclopentane	
	et du cyclopentène	35
III.3.3.	<u>Composés monohydroxylés</u>	36
III.3.3.1.	Bibliographie. Etude du cyclopentanol	36

III,3,3,2.	Etude des <u>cyclopentène-1-ol-3</u> et <u>-1-ol-4</u>	41
III,3,3,2,1.	Partie expérimentale	42
III,3,3,2,2.	Fragmentation du cyclopentène-1-ol-3	44
III,3,3,2,3.	Fragmentation du cyclopentène-1-ol-4	54
III,3,3,3.	Conclusions	56
III,3,4.	<u>Composés dihydroxylés</u>	57
III,3,4,1.	Bibliographie	57
III,3,4,2.	Etude des <u>cyclopentane-diols-1,2</u>	58
III,3,4,2,1.	Partie expérimentale	59
III,3,4,2,2.	Discussion des résultats	61
III,3,4,3.	Etude des <u>cyclopentane-diols-1,3</u>	71
III,3,4,3,1.	Partie expérimentale	71
III,3,4,3,2.	Discussion des résultats	73
III,3,4,4.	Etude des <u>cyclopentène-diols-3,4</u>	84
III,3,4,4,1.	Partie expérimentale	84
III,3,4,4,2.	Discussion des résultats	85
III,3,4,5.	Etude des <u>cyclopentène-diols-3,5</u>	93
III,3,4,5,1.	Partie expérimentale	94
III,3,4,5,2.	Discussion des résultats	95
III,3,4,6.	Composés dihydroxylés : conclusion	106
III,3,5.	<u>Composés tri-, tétra- et pentahydroxylés</u>	108
III,3,5,1.	Bibliographie	108
III,3,5,2.	Etude des <u>cyclopentane-triols-1,2,3</u>	110
III,3,5,2,1.	Partie expérimentale	111
III,3,5,2,2.	Discussion des résultats	113
III,3,5,3.	Etude des <u>cyclopentane-triols-1,2,4</u>	124
III,3,5,3,1.	Partie expérimentale	124
III,3,5,3,2.	Discussion des résultats	125
III,3,5,4.	Etude des <u>cyclopentène-triols-3,4,5</u>	135
III,3,5,4,1.	Partie expérimentale	136
III,3,5,4,2.	Discussion des résultats	137
III,3,5,5.	Etude des <u>cyclopentane-tétrools</u>	142
III,3,5,5,1.	Partie expérimentale	143
III,3,5,5,2.	Discussion des résultats	144

III.3.5.5.3.	Fragmentation des cyclopentane-tétrols et stéréoisomérie	151
III.3.5.6.	Etude des <u>cyclopentane-pentols</u>	156
III.3.5.6.1.	Enregistrement des spectres	156
III.3.5.6.2.	Discussion des résultats	156
III.3.6.	<u>Etude des benzyloxy-cyclopentènes</u>	159
III.3.6.1.	Partie expérimentale	160
III.3.6.2.	Discussion des résultats	161
IV	CONCLUSION	176
V	BIBLIOGRAPHIE	182



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Chapitre I.

INTRODUCTION

L'utilisation efficace de la spectrométrie de masse pour obtenir de l'information sur la structure d'une molécule organique dépend dans une grande mesure des connaissances qui ont été accumulées pour comprendre de quelle manière une molécule ionisée se fragmente et donne naissance à un spectre. Une étude détaillée des réactions de décomposition que subissent les ions dans un spectromètre de masse est nécessaire pour établir des corrélations entre la structure d'une molécule et son spectre de masse lui-même.

De nombreux ouvrages (v. p. ex. /1 - 4/) ont passé en revue des mécanismes de fragmentation types, élucidés généralement à l'aide de marquages spécifiques (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , etc.). Les principales classes de composés monofonctionnels, tels alcools, cétones, esters, etc. ont ainsi fait l'objet d'études approfondies et systématiques.

Par contre, des composés polyfonctionnels courants, tels polyols, diamines, amino-alcools, etc. n'ont suscité que des études très fragmentaires

C'est pour combler une de ces lacunes que nous avons entrepris ce travail. Nous avons effectué une étude exhaustive des composés mono- et polyhydroxylés non substitués dérivés du cyclopentane et du cyclopentène. Nous avons volontairement laissé de côté l'étude des potentiels d'ionisation pour nous consacrer plus particulièrement à déterminer le cours des principales réactions qui ont lieu dans le spectromètre de masse. Notre but était de mettre en évidence et de trouver des explications aux différences qu'il peut y avoir entre les

spectres de :

- composés saturés et insaturés ;
- isomères structuraux ;
- stéréoisomères.

Pour accomplir ce travail, nous avons à disposition une importante collection de cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène, composés synthétisés principalement lors de recherches effectuées par Th. Posternak et ses collaborateurs /5, 6/ dans les années 1962 - 1972 au Laboratoire de Chimie Biologique et Organique Spéciale de l'Université de Genève. Dans d'autres cas, nous avons préparé nous-mêmes quelques composés. En outre, pour élucider les mécanismes de fragmentation, nous avons été amenés à synthétiser personnellement une grande série de produits marqués au deutérium.

Chapitre II.

PARTIE THEORIQUE

II. 1. Spectrométrie de masse.

On peut trouver actuellement de nombreuses monographies consacrées à la spectrométrie de masse en général, aux différents types d'appareils utilisés, aux diverses méthodes d'ionisation, ou encore aux mécanismes de fragmentation (v. par ex. /1 - 3/). Nous ne rappellerons ici que quelques notions et définitions nécessaires à la compréhension de notre travail.

II. 1. 1. Réactions de dégradation.

Nous avons adopté pour les déplacements d'électrons la notation proposée par Budzikiewicz & col. /1/, notation maintenant universellement acceptée.

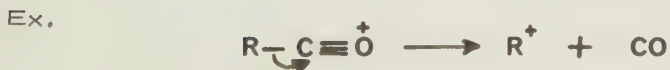
a) déplacement de 1 électron : homolyse

symbole : demi-flèche 



b) déplacement de 2 électrons : hétérolyse

symbole : flèche complète 

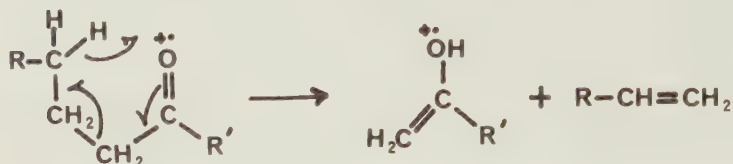


II. 1. 2. Définitions.

Réarrangement.

Tout déplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes d'un site de la molécule ou de l'ion à un autre site constitue un réarrangement.

Ex. : réarrangement de McLafferty :

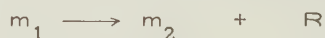


Ions métastables.

Si la durée de vie d'un ion est de l'ordre de 10^{-5} s, il est suffisamment stable pour être extrait de la source, mais il peut se décomposer entre la chambre d'ionisation et le collecteur.

Quelques ions, de masse m_1 , atteignent ainsi le collecteur sans décomposition. D'autres se dissocient pour donner un ion de masse m_2 avant de quitter la chambre d'ionisation. Les signaux correspondant aux deux ions m_1 et m_2 sont généralement observés. Les ions qui se dissocient après avoir quitté la source mais avant le secteur magnétique donnent naissance à des pics métastables larges et diffus, dont l'intensité maximale correspond généralement à une masse non entière m^* .

On peut montrer que le pic métastable correspondant à la transition



sera observé à

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

Pics isotopiques.

Les éléments naturels sont constitués par un mélange d'isotopes stables en proportion constante.

Parmi les principaux éléments constituant les substances organiques /7/ :

Carbone :

98,893 % ^{12}C 1,107 % ^{13}C

Oxygène :

99,759 % ^{16}O 0,0374 % ^{17}O 0,2039 % ^{18}O

Hydrogène :

99,985 % ^1H 0,01492 % ^2H

Azote :

99,634 % ^{14}N 0,366 % ^{15}N

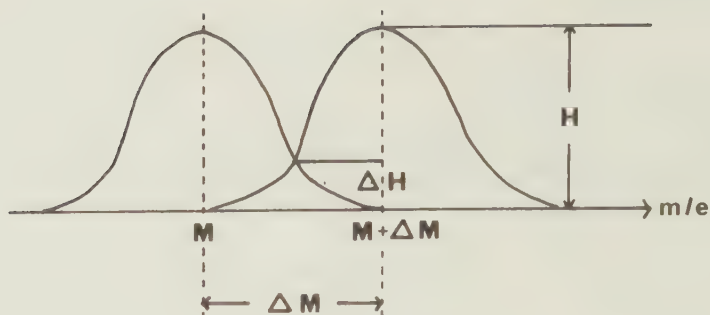
Un ion de masse M se trouve ainsi toujours accompagné des ions $(M + 1)$, $(M + 2)$, etc..

Il existe des tables /8/ donnant les intensités relatives des ions $(M + 1)$ et $(M + 2)$, pour les ions M contenant les 4 éléments C, H, O et N.

Pouvoir de résolution.

Deux ions de masse M et $(M + \Delta M)$ sont considérés comme séparés si la hauteur ΔH de la vallée entre les deux signaux de même intensité dus à ces 2 ions ne dépasse pas y % de leur hauteur H .

Le pouvoir de résolution R_y est donné par la valeur du rapport $M/\Delta M$ lorsque la condition de séparation est juste satisfaite.



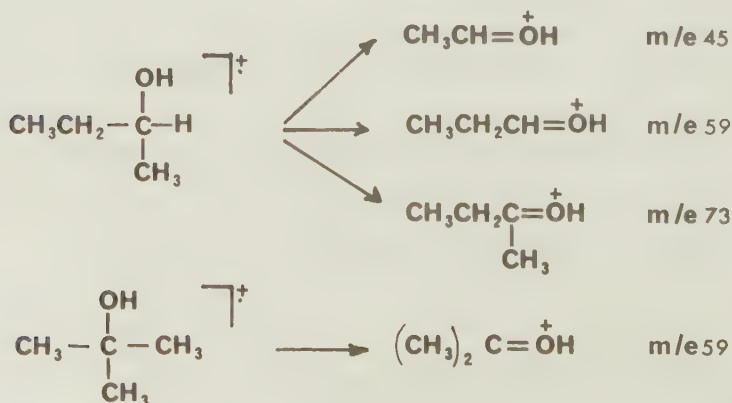
$$R_y = \frac{M}{\Delta M} \quad (y \% \text{ vallée})$$

Dans ce travail : $y = 10 \%$.

II. 2. Isomérisie et spectrométrie de masse.

II. 2. 1. Isomérisie de position.

Les isomères structuraux donnent généralement des spectres de masse bien différenciés. Par exemple, pour les alcools acycliques, la rupture α permet de caractériser la position du groupe OH.



Des études sur les polyalcools alicycliques /9 - 12/ ont également montré que chaque isomère pouvait être identifié par des ions caractéristiques.

II. 2. 2. Isomérisie géométrique.

Les différences que l'on peut trouver dans les spectres de masse d'isomères géométriques sont en général à l'image de la différence qu'il peut y avoir entre les propriétés physico-chimiques de ceux-ci. Les acides fumarique et maléique par exemple donnent des spectres très différents /13/ témoignant de la voie de fragmentation particulière à chaque composé.

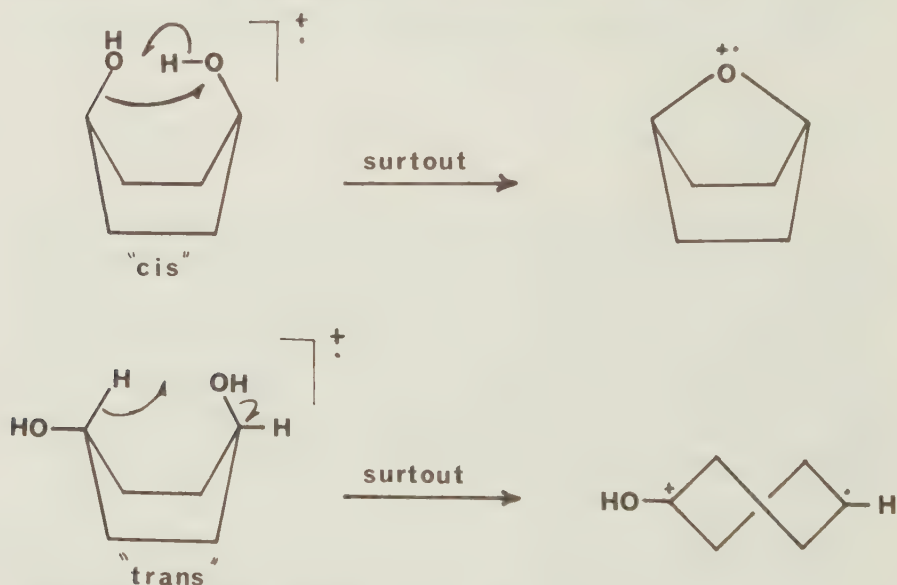
II. 2. 3. Stéréoisomérisie.

Les réactions donnant naissance aux spectres de masse sont contrôlées par la disposition spatiale des molécules et par des considérations énergétiques /14 - 16/. Les réactions d'élimination (par exemple perte de H_2O chez les alcools) sont souvent facilitées par une disposition spatiale adéquate. Les considérations énergétiques (état de transition) interviennent en particulier dans la formation d'ions ne nécessitant la constitution d'aucune liaison.

Vu l'importance potentielle de la spectrométrie de masse comme moyen de déterminer la configuration des molécules, de nombreuses études ont été consacrées à la relation stéréochimie - spectrométrie de masse. Celles-ci ont été passées en revue par Meyerson et Weltkamp /14/.

D'une manière générale, les spectres de masse de 2 stéréoisomères ne présentent entre eux que des différences minimales, qui peuvent cependant être accentuées lorsque la géométrie spatiale de l'un des isomères favorise la formation d'un état de transition précédant un réarrangement.

Les considérations précédentes sont valables pour les mono- et polyalcools cycliques : Green & col. /17/ ont pu montrer que, lors de l'élimination d'eau par l'ion moléculaire du cyclohexanol, l'élimination entre l'hydroxyle et un atome H de C(4) est stéréospécifiquement cis. MacDonald & col. /18/ étaient arrivés à la même conclusion en examinant l'intensité de l'ion $(M - DHO)^{+}$ dans les spectres respectifs des cyclohexane-diols-1,4-cis- et -trans-(D₂-1,4) : le composé trans élimine beaucoup plus DHO que le composé cis. Par contre, si les hydrogènes hydroxylés sont remplacés par des atomes de deutérium, le dérivé cis élimine préférentiellement D₂O :



Il est par conséquent évident que les éliminations d'eau chez les alcools cycliques seront favorisées si le(s) groupe(s) hydroxyle(s) occupe(nt) une position axiale dans la conformation préférentielle. Une étude de Buchs & col. /10/ portant sur les cyclohexane-tétrols, -pentols et -hexols a montré la validité de cette règle. Il est également évident que s'il y a destruction de la structure cyclique (ouverture par rupture d'une liaison carbone - carbone), les effets géométriques peuvent perdre une grande partie de leur importance /14 - 16/.

Chapitre III.

PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1. Appareils utilisés.

III. 1. 1. Mesures à basse résolution.

Les spectres à basse résolution ont été enregistrés à 12 eV et à 70 eV avec un spectromètre Varian Mat-CH4.

Cet appareil a été abondamment décrit ailleurs /19/ et nous ne rappellerons ici que ses caractéristiques principales :

1) Système d'introduction et Source d'ions :

a) Source d'ions AN-4 (pour gaz et composés volatils) :

La substance est introduite dans la source par l'intermédiaire d'un réservoir chauffé (la température, contrôlée par thermostat, peut être réglée entre 40 et 150 °).

b) Source d'ions TO-4 (pour composés peu volatils) :

La substance est introduite dans la source à l'aide d'une "unité" (partie mobile de la source) par l'intermédiaire d'une écluse à vide, décrite dans /19/.

Conditions expérimentales utilisées :

- Energie du faisceau d'électrons : 12 eV et 70 eV (valeurs nominales) ;
- Potentiel d'accélération des ions : 3 kV.

2) Tube analyseur :

Angle du champ magnétique : 60 °
Rayon de déflexion : 200 mm.

3) Détecteur :

Multiplicateur d'électrons secondaires formé de 17 dynodes soumises à des tensions de 1,7 à 2,7 kV.

Résistance d'entrée : $5 \cdot 10^6$ ohms.

4) Pouvoir de résolution maximum :

(voir définition p. 5)

700 (fente sortie source : 0,1 mm

fente entrée collecteur : 0,3 mm)

III. 1. 2. Mesures à haute résolution.

Les spectres à haute résolution ont été enregistrés avec l'appareil Varian Mat-SM1-BH.

Possédant la géométrie des spectromètres à double focalisation de type Mattauch-Herzog *, cet appareil a les caractéristiques suivantes :

1) Système d'introduction et Source d'ions :

On peut Introduire la substance soit directement dans la source (la substance est mise dans un creuset, qui est lui-même placé dans la source par l'intermédiaire d'une tige mobile à température contrôlée), soit par l'intermédiaire d'un réservoir chauffé (40 - 150 °).

Conditions expérimentales utilisées :

- Energie du faisceau d'électrons : 70 eV
- Potentiel d'accélération des ions : 8 kV.

* pour une description des spectromètres de ce type, voir p. ex. /7/

2) Tube analyseur :

Distance source - condensateur sphérique : 350 mm

Angle condensateur sphérique : 29 °

Rayon de courbure condensateur sphérique : 194 mm

Distance condensateur sphérique - secteur magnétique : 173 mm

Angle secteur magnétique : 76 °

Rayon de courbure secteur magnétique : 194 mm.

3) Détecteur :

Multiplicateur d'électrons secondaires formé de 16 dynodes soumises à des tensions de 1,5 à 3,5 kV.

4) Spectres enregistrés à haute résolution et mesure exacte de la masse d'un ion :

La focalisation dans le condensateur sphérique permet d'obtenir un faisceau d'ions monoénergétiques, dont la séparation selon les valeurs m/e sera effectuées dans le secteur magnétique. A l'aide de réglages de fentes, on peut ainsi travailler avec une résolution comprise entre 5000 et 11000 (10 % vallée, selon définition p. 5).

La masse exacte d'un ion peut être obtenue par comparaison avec celle d'un autre ion de la substance étudiée, de composition connue (étalonnage interne), ou avec un ion d'une substance de référence (généralement perfluorokérosène ou PFK) (étalonnage externe). Cette méthode ("peak-matching") est décrite dans /7/.

III. 2. UTILISATION DE LA PROGRAMMATION.

Les problèmes reliés à l'acquisition et au traitement des données en spectrométrie de masse ont été passés en revue ailleurs /20/. La détermination d'une structure à l'aide de son seul spectre de masse est souvent résolue par comparaison avec une bibliothèque de données /20/, mais d'autres approches, basées sur l'"intelligence artificielle", donnent des résultats intéressants : ceux-ci, obtenus en partie dans ce laboratoire, ont fait l'objet d'une discussion détaillée par Delfino et Buchs /21/.

Pour ce travail, nous avons utilisé les services d'un ordinateur pour le seul traitement des données, dans le but d'économiser du temps, soit :

- 1.- normalisation des spectres : SMORG4
- 2.- calcul de spectres moyens : SMMOYEN
- 3.- correction d'un spectre : CORIMPUR
- 4.- extrapolation d'un spectre : EXTRAPOL
- 5.- comparaison des spectres d'isomères : COMPARIS
- 6.- détermination des formules possibles et masses exactes des ions :
SPEMA
- 7.- calcul des distributions correspondant à des éliminations statistiques : DISTRIB
- 8.- recherche d'une élimination statistique pouvant correspondre à une distribution observée : ELISTA
- 9.- optimisation quadratique des résultats : MTCARLO et REPART
- 10.- recherche des transitions métastables : METAST2

Les programmes ont été écrits en langage FORTRAN IV. De façon routinière, nous avons utilisé des versions en langage binaire, ce qui permet d'économiser le temps de compilation. Les calculs ont été effectués avec l'ordinateur CDC 3800 du Centre Cantonal d'Informatique de l'Université de Genève.

1. Programme SMORG4.

Ce programme effectue la normalisation du spectre (basse résolution) dans les deux échelles suivantes :

- a) % du pic de base (abondance relative)
- b) % du courant total.

Entrée des données :

Spectre de masse caractérisé par :

- 1) Titre (nom substance, référence, etc.)
- 2) Hauteur de chaque pic.

Sortie des données :

- 1) Tableau des résultats : tableau des intensités (dans les deux échelles) de tous les pics d'abondance relative $\geq 0,5$ %.
- 2) Dessin du spectre.

Temps d'exécution :

3 s (pour le spectre d'une substance de masse moléculaire = 100).

2. Programme SMMOYEN.

Lorsque plusieurs spectres de masse d'une même substance ont été obtenus, ce programme calcule le spectre "moyen" de cette substance. Pour chaque ion i il calcule en outre l'écart-type σ_i :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x}_i)^2}{n - 1}}$$

où : x_j = abondance (% Σ) de l'ion dans le j^e spectre
 $\bar{x}_i$ = abondance moyenne (% Σ) de l'ion i dans les n spectres

L'examen des σ_i permet de mettre en évidence des variations anormales dans l'intensité de certains pics et de détecter des erreurs expérimentales.

Entrée des données :

- 1) Titre de la substance
- 2) Nombre de spectres
- 3) Spectres (comme pour SMORG4).

Sortie des données :

- 1) Tableau des intensités moyennes (2 échelles) et des σ_1 , puis dessin du spectre moyen (comme SMORG4).
- 2) Sortie du spectre moyen en cartes perforées.

Temps d'exécution :

4 s (pour établir un spectre moyen à partir de 2 spectres d'une substance de masse moléculaire = 100).

3. Programme CORIMPUR.

Lorsque le spectre d'une impureté (généralement impureté isotopique) vient interférer avec le spectre de la substance étudiée, on peut corriger ce dernier en soustrayant à chaque pic la proportion du courant total transporté par les ions appartenant au spectre de l'impureté. Pour chaque pic du spectre, ce programme effectue le travail ci-dessus, puis renormalise le spectre corrigé.

Entrée des données :

- 1) Spectre de masse à corriger (données comme SMORG4).
- 2) Nombre de substances étrangères.
- 3) Pourcentage, puis spectre de chaque impureté présente.

Sortie des données :

- 1) Tableau des intensités, puis dessin du spectre de la substance corrigée (comme SMORG4).
- 2) Sortie du spectre en cartes perforées.

Temps d'exécution :

5 s (pour le spectre d'une substance de masse moléculaire = 100, avec une impureté de même masse moléculaire).

4. Programme EXTRAPOL.

Lorsqu'on procède à l'échange de protons hydroxyliques contre des atomes de deutérium par traitement d'un diol avec D_2O , on arrive difficilement à remplacer les 2 atomes H par 2 atomes D, et on obtient généralement le spectre de mélanges en substances d_0 , d_1 , d_2 .

Ce programme a été conçu pour extrapoler les spectres de 2 substances pures lorsqu'on possède 2 spectres de mélanges différents de ces substances.

En travaillant d'abord avec CORIMPUR, on soustrait la contribution du composé d_0 à chacun des spectres, puis ce programme extrapole les spectres des 2 composés d_1 et d_2 .

Entrée des données :

- 1) Noms des 2 substances.
- 2) Chacun des 2 spectres (comme SMORG4), précédé du pourcentage de la première substance.

Sortie des données :

Tableau des intensités, dessin et cartes perforées du spectre extrapolé de chaque substance (comme CORIMPUR).

Temps d'exécution :

9 s (pour les spectres de 2 substances de masse moléculaire = 100).

5. Programme COMPARIS.

Ce programme compare les spectres d'isomères et fait ressortir les principales différences qu'il peut y avoir entre eux.

Pour chaque masse, il compare l'intensité relative de l'ion de chaque substance avec l'intensité relative moyenne de l'ion chez tous les isomères, et signale les ions qui présentent des différences d'intensité notables ($\geq \pm 5\%$ par rapport à l'intensité moyenne). Sur demande,

Il peut faire un tableau des intensités de quelques ions choisis.

Entrée des données :

- 1) Nombre d'isomères.
- 2) Spectre de chaque isomère (comme SMORG4).
- 3) Liste d'ions à comparer (optionnel).

Sortie des données :

- 1) Liste des ions comportant des différences significatives (voir plus haut).
- 2) Liste des intensités des ions choisis.

Temps d'exécution :

3 s (comparaison des spectres de 2 isomères de masse moléculaire = 100, avec 10 ions arbitrairement choisis).

6. Programme SPEMA.

Une substance est caractérisée par sa formule brute :



dont la masse moléculaire est donnée par :

$$M = 12 \cdot n + m + 16 \cdot p + 2 \cdot q$$

Ce programme calcule toutes les compositions élémentaires chimiquement plausibles pour tous les ions, ainsi que leur masse exacte :

Pour un ion "m/e" donné, de formule $\text{C}_i \text{H}_j \text{O}_k \text{D}_l$, on a :

$$m/e = 12 \cdot i + j + 16 \cdot k + 2 \cdot l$$

avec :

$$0 \leq i \leq n$$

$$0 \leq j \leq m$$

$$0 \leq k \leq p$$

$$0 \leq l \leq q$$

$$0 \leq j + l \leq 2 \cdot i + 3$$

Les masses exactes sont calculées par référence à la masse atomique du nuclide $^{12}_6\text{C} = 12,0000 \text{ ua}$.

Entrée des données :

Nom de la substance, masse moléculaire et formule élémentaire.

Sortie des données :

Tableau des formules élémentaires possibles pour chaque valeur de m/e et masse exacte correspondante.

Temps d'exécution :

2 s (pour une substance de masse moléculaire = 100 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

7. Programme DISTRIB.

Nous avons utilisé ce programme pour construire une table utilisée par le programme ELISTA (n° 8).

Pour un ion précurseur donné, caractérisé par le nombre N_h d'atomes H et le nombre N_d d'atomes D qu'il contient, ce programme calcule les pourcentages d'élimination des divers fragments neutres perdus contenant 0, 1, 2, ... n atomes D, si l'on suppose que ceux-ci contiennent $\underline{k}$ "hydrogènes" (H + D) enlevés statistiquement à l'ion précurseur.

Soit :

$$N = N_h + N_d$$

L'intensité (normalisée) d'un fragment contenant y atomes D est donnée par la relation :

$$I_y = 100 \cdot C_y^{N_d} \cdot C_{k-y}^{N_h} / C_k^N$$

avec :

$$C_j^i = \frac{i!}{j! (i-j)!}$$

Pour chaque N ($2 \leq N \leq 10$) on a :

$$1 \leq k \leq N - 1$$

et pour chaque k :

$$0 \leq N_h \leq N$$

et

$$N_d = N - N_h$$

Sortie des résultats :

- 1) Tableau selon indications ci-dessus.
- 2) Résultats en cartes perforées.

Temps d'exécution :

12 s

8. Programme ELISTA,

Ce programme utilise les résultats du programme DISTRIB. Il compare la distribution observée des ions, lors d'une transition, avec les distributions calculées par DISTRIB.

Les seules distributions retenues sont celles dont

$$\bar{\Delta} = \frac{\sum_n |\Delta_i|}{n} < 10 \quad 1$$

($\bar{\Delta}$ = écart absolu moyen),

Le programme indique les éliminations possibles (élimination statistique de k "hydrogènes" parmi n, formés de N_h atomes H et $(n - N_h)$ atomes D).

Si plusieurs substances deutériées sont présentes, on ne retiendra comme éliminations possibles que celles signalées dans toutes les substances, et finalement celle(s) dont la somme des écarts-types est (sont) minimale(s).

Cette méthode ne peut évidemment donner des résultats valables que si la transition considérée est unique (un seul type de réaction, pas d'interférences avec d'autres réactions ou d'autres ions).

Entrée des données :

- 1) Données de DISTRIB.
- 2) Distribution observée des ions.

Sortie des données :

Tableaux de toutes les distributions satisfaisant la condition 1, avec indication de l'écart absolu moyen et de l'écart-type par rapport à la distribution calculée.

Temps d'exécution :

6 s (pour rechercher la distribution théorique correspondant à 3 ions).

9. Programmes MTCARLO et REPART.

Nous nous étendrons davantage sur les bases théoriques et l'utilisation de ces deux programmes, qui constituent la part la plus originale de cette partie de notre travail.

A. Optimisation des résultats en spectrométrie de masse.

Introduction et bases théoriques.

Lorsque, en spectrométrie de masse, on étudie des mécanismes de fragmentation, on utilise généralement des dérivés marqués de la substance étudiée.

Lorsqu'un seul mécanisme intervient, le déplacement d'un pic I chez les dérivés marqués sera net. Cependant, on sait qu'en spectrométrie de masse les transitions sont rarement uniques, mais qu'au contraire il y a très souvent concurrence de plusieurs mécanismes dont les causes principales sont :

- divers précurseurs à l'origine d'un ion donné ;
- diverses structures pour l'ion primaire ;
- fréquemment présence de réactions d'équilibration dans l'ion primaire.

Dans le cas idéal, il suffira de posséder des substances marquées aux positions mises en jeu par les divers mécanismes. Après normalisation, on obtiendra ainsi le système (1) de m équations à n inconnues :

$$Y_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i \quad \begin{matrix} j = 1, 2, \dots, m \\ i = 1, 2, \dots, n \end{matrix} \quad (1)$$

où :

Y_j = intensité mesurée (normalisée à 100 dans la région des pics pris en considération) du signal j provenant d'un déplacement partiel (de masse) de l'ion j

m = (nombre total de pics) - (nombre de substances)

n = nombre de mécanismes proposés

$$m \geq n$$

a_{ij} = coefficient de participation du mécanisme A_i à la formation de l'ion j

$$0 \leq a_{ij} \leq 1$$

Le choix quelconque de n équations dans le système surdéterminé (1) fournira un système dont la résolution doit donner la contribution x_i (en %) de chaque mécanisme A_i proposé, avec évidemment :

$$\sum x_i = 100 (\%) \quad \text{et} \quad x_i \geq 0 \quad (2)$$

En pratique, de nombreuses imprécisions empêchent l'utilisation de cette méthode directe :

- imprécisions dues au manque de reproductibilité de la méthode *;
- imprécisions sur les mesures de l'intensité des pics ;
- erreurs dues à des marquages incomplets, par conséquent imprécisions lors de corrections de l'impureté isotopique ;
- etc.,

* On admet en général en spectrométrie de masse une variation de $\pm 5 \%$ dans l'intensité d'un pic.

Si l'on utilise la méthode décrite plus haut, on obtiendra généralement des x_i qui sont loin de satisfaire aux conditions (2). Mathématiquement, le problème revient alors à chercher des valeurs x_i qui peuvent le mieux satisfaire au système (1).

En statistique, la loi des moindres carrés permet de résoudre ce problème d'optimisation en cherchant la valeur minimum de la fonction $S = f(x_i)$:

$$S = \sum_{j=1}^m (Y_{j_{\text{calc}}} - Y_{j_{\text{mes}}})^2 \quad (3)$$

où : $Y_{j_{\text{mes}}} = Y_j =$ intensité mesurée de l'ion J

$$Y_{j_{\text{calc}}} = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = \text{intensité calculée de l'ion J} \quad (4)$$

Le minimum absolu de S est obtenu en résolvant le système (5) de n équations à n inconnues :

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = 0 \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

Les solutions de ce système (5) ne peuvent satisfaire qu'exceptionnellement les (n + 1) conditions imposées en (2), car on n'a justement pas, lors de la résolution de (5), tenu compte de ces conditions.

B. Optimisation avec contraintes.

Bases mathématiques et description des programmes utilisés.

Les conditions (2) constituent des contraintes, c'est-à-dire des limites entre lesquelles les valeurs x_i qui donnent le minimum de la fonction S doivent se trouver.

Le minimum absolu de S, donné par la résolution algébrique du système (5) correspondra donc à un jeu de n valeurs $x_1, x_2, \dots, x_n$: c'est un point dans l'espace à n dimension E^n .

Les restrictions (2) que nous imposons reviennent à borner l'espace E^n :

les conditions $x_i \geq 0$ définissent des demi-espaces dans E^n et la condition $\sum x_i = 100$ définit un hyperplan dans E^n . Le groupe des solutions satisfaisant aux contraintes est déterminé par les intersections des demi-espaces avec l'hyperplan. La solution du problème (minimum relatif de S à l'intérieur du domaine de contraintes) correspond à un point particulier de ces intersections.

Le problème de l'optimisation avec contraintes fait partie des recherches modernes de l'analyse mathématique ; les applications pratiques touchent surtout les domaines économiques, administratifs et de production. On trouvera des développements théoriques et des descriptions des différentes techniques mathématiques concernant ce type de problème dans un ouvrage récent de Cooper et Steinberg /22/.

Nous avons utilisé dans ce travail 2 techniques de calcul différentes :

- 1) recherche des solutions par les nombres aléatoires ;
- 2) recherche des solutions par l'analyse mathématique.

1) Recherche des solutions par les nombres aléatoires.

Méthode (a).

Le principe général de cette méthode revient à essayer un grand nombre de groupes de valeurs x_i , choisies aléatoirement, mais satisfaisant aux contraintes imposées. Le groupe retenu est celui qui donne la plus petite valeur à S.

Les ordinateurs possèdent des sous-routines génératrices de nombres aléatoires de distribution uniforme dans l'intervalle $[0,1]$. Il suffit de faire appel à cette sous-routine, de normaliser les valeurs obtenues ($\sum x_i = 100$), puis de comparer, en calculant la fonction S, les $Y_{j_{calc}}$ calculés selon (4) avec les $Y_{j_{mes}}$.

Efficacité de la méthode.

Soit $x_1^o, x_2^o, \dots, x_n^o$ le système des valeurs cherchées dans les intervalles $I_1, I_2, \dots, I_n$ et Δx l'intervalle de confiance. La probabilité que

$$x_i^o - \Delta x \leq x_i \leq x_i^o + \Delta x \quad (6)$$

est donnée par

$$P_i = \frac{2 \Delta x}{I_i} = \frac{2 \Delta x}{100} = \frac{\Delta x}{50}.$$

La probabilité qu'on ait pour tous les x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) simultanément la condition (6) ci-dessus est donnée par le produit des probabilités de chaque événement séparé, soit :

$$P = \prod_i P_i = \left(\frac{\Delta x}{50} \right)^n$$

Il y a une chance sur N que la probabilité P se réalise, soit :

$$P = \frac{1}{N} \quad \text{ou} \quad N = \left(\frac{50}{\Delta x} \right)^n$$

ou, pour N donné :

$$\Delta x = 50 \cdot N^{-1/n}$$

Les courbes des figures III-1 à III-3 permettent de se rendre compte de l'inefficacité de cette méthode lorsqu'elle est employée selon la description que nous venons de donner : il faut essayer un très grand nombre de systèmes des variables x_i (c'est-à-dire employer beaucoup de temps d'ordinateur) pour obtenir une précision médiocre.

Ex. 1. Pour 4 variables, 10^4 essais nécessaires pour un intervalle de confiance de ± 5 .

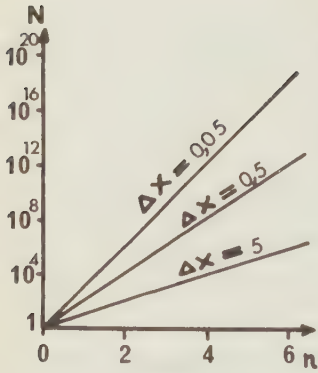


Fig. III-1. Courbe théorique $N = f(n)$

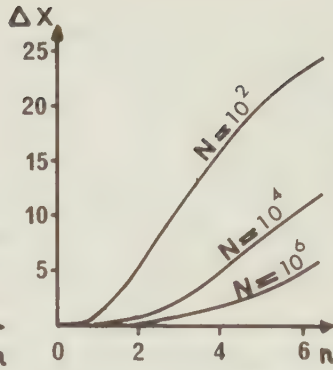


Fig. III-2. Courbe théorique $\Delta x = f(n)$

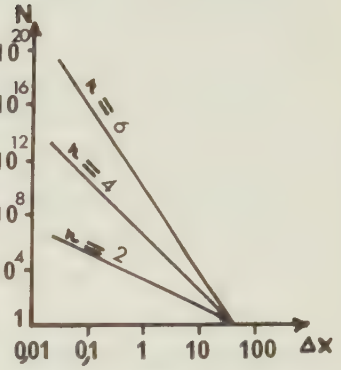


Fig. III-3. Courbe théorique $N = f(\Delta x)$

Méthode (b) : 1^e amélioration de la méthode

Pour améliorer cette méthode, nous devons chercher à diminuer N , c'est-à-dire à augmenter P :

$$P = \prod_i P_i = \frac{2\Delta x}{l_1} \cdot \frac{2\Delta x}{l_2} \cdot \frac{2\Delta x}{l_3} \dots \frac{2\Delta x}{l_n}$$

On va travailler non plus avec $l_i = 100$, mais avec $l_i = x_i^{\max}$ où :

$x_i^{\max}$ = valeur maximum de x_i déterminée arbitrairement

par la valeur maximum de $\left(\frac{Y_{j \text{ mes}}}{a_{ij}} + 10 \right)$ pour i donné ($a_{ij} \neq 0$),

$$\text{soit } l_i = \left(\frac{Y_{j \text{ mes}}}{a_{ij}} + 10 \right)_{\text{Max}} \leq 100$$

On a alors :

$$P_i = \frac{2\Delta x}{x_i^{\max}}$$

$$P = \frac{(2\Delta x)^n}{\prod_i x_i^{\max}} = \left(\frac{2\Delta x}{G} \right)^n = \frac{1}{N}$$

avec $G = \sqrt[n]{\prod_i x_i^{\max}} =$ moyenne géométrique des $x_i^{\max}$

soit $N = \left(\frac{G}{2\Delta x}\right)^n$

$$\Delta x = \frac{G}{2} N^{-1/n}$$

Ex. 2. 4 variables
G = 30

81 essais pour $\Delta x = \pm 5$
10⁴ " " $\Delta x = \pm 1,5$

Méthode (c) : 2^e amélioration de la méthode

Dans la méthode (b) les N essais sont encore effectués indépendamment les uns des autres : il n'y a aucune convergence vers le résultat final, qui peut être trouvé aussi bien à l'essai n° 1 qu'à l'essai n° N. On peut cependant espérer une convergence si l'on part du premier résultat obtenu après un nombre N d'essais pour chercher un résultat meilleur avec N nouvelles tentatives.

A partir du premier système, on cherche un système meilleur dans les intervalles $[x_i - \Delta x^I, x_i + \Delta x^I]$, c'est-à-dire :

$$l_i = 2\Delta x^I$$

$$P = \left(\frac{2\Delta x^{II}}{2\Delta x^I}\right)^n = \left(\frac{\Delta x^{II}}{\Delta x^I}\right)^n = \frac{1}{N}$$

Soit :

$$\Delta x^{II} = \Delta x^I \cdot N^{-1/n}$$

Par itérations successives, on peut amener Δx à une limite aussi petite que l'on veut. L'inconvénient de la méthode réside dans le fait qu'il y a risque de converger vers un minimum intermédiaire et non vers le minimum absolu dans les limites des contraintes imposées : tout le principe de la méthode repose sur le fait que le 1^{er} jeu de valeurs doit se trouver dans le voisinage de ce minimum absolu, ce

qui est atteint si l'on travaille avec N suffisamment grand.

Ex. 3. $n = 5$ $G = 50$ $N = 10^4$

1^e itération : $\Delta x = 4,0$

2^e itération : $\Delta x = 0,6$

3^e itération : $\Delta x = 0,1$

En 3 itérations, soit $N_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^4$, on obtient le même intervalle de confiance qu'avec :

$N = 3,125 \cdot 10^{13}$ essais selon méthode (a)

$N = 10^{12}$ essais selon méthode (b).

2) Recherche des solutions par l'analyse mathématique.

Les techniques d'optimisation avec contraintes ont été surtout développées théoriquement en programmation linéaire (fonction à optimiser et contraintes toutes linéaires) /22/. L'analyse mathématique n'a traité que plus récemment /23/ la programmation non linéaire, dont la programmation quadratique (fonction quadratique, contraintes linéaires) est un cas particulier.

La méthode du "simplex" modifie la fonction à optimiser et les contraintes en y ajoutant des variables accessoires, qui permettent, après diverses manipulations, de trouver l'optimum de la fonction dans le domaine des contraintes. On trouvera les bases théoriques et les développements de la méthode du simplex dans des ouvrages spécialisés (par ex. /22, 24, 25/). Elaborée initialement pour la programmation linéaire, cette technique de calcul a été étendue à la programmation quadratique par Wolfe /23/.

Künzi & col. /25/ ont développé le programme MATOPT (MAThe-matical OPTimization) en utilisant l'algorithme de Wolfe. Ce programme très général permet de résoudre les problèmes du type :

"Minimisation d'une fonction quadratique (donnée sous forme

de matrices des termes linéaires et des termes quadratiques),
sujette à des contraintes linéaires (égalités, variables positives
ou nulles)".

3) Programme MTCARLO.

Ce programme cherche le système qui rend S minimum par la recherche aléatoire (méthode (c)).

Paramètres introduits ou calculés :

$$1^{\text{e}} \text{ itération} \quad \left\{ \begin{array}{l} N = 10^4 \\ I_i = x_i^{\max} = \left(\frac{Y_{j_{\text{mes}}}}{a_{ij}} + 10 \right)_{\text{Max}} \leq 100 \\ G = \sqrt[n]{\prod_i x_i^{\max}} \\ \Delta x^I = \frac{G}{2} \cdot 10^{-4/n} \end{array} \right.$$

$$2^{\text{e}} \text{ itération} \quad \left\{ \begin{array}{l} I_i = 2 \Delta x^I \\ \Delta x^{II} = \Delta x^I \cdot 10^{-4/n} \end{array} \right.$$

$$p^{\text{e}} \text{ itération} \quad \left\{ \begin{array}{l} I_i = 2 \Delta x^{(p-1)} \\ \Delta x^{(p)} = \Delta x^{(p-1)} \cdot 10^{-4/n} \end{array} \right.$$

Les itérations sont répétées jusqu'à ce que $\Delta x^{(p)}$ atteigne une valeur $\Delta x^{(p)} \leq 0,1$.

A chaque itération, le programme calcule, sur tous les pics, l'écart absolu :

$$\Delta_j = \left| Y_{j_{\text{calc}}} - Y_{j_{\text{mes}}} \right|$$

puis

$$S = \sum_{j=1}^m \Delta_j^2$$

Après la dernière itération, il calcule en outre, avec le système qui a donné la valeur minimum $S_{\min}$:

l'écart-type
$$\sigma = \left(\frac{S_{\min}}{m} \right)^{1/2}$$

l'écart absolu moyen
$$\bar{\Delta} = \sum_j \Delta_j / m$$

Entrée des données :

- 1) Noms des n éliminations A_i .
- 2) Matrice ($m \times n$) des coefficients a_{ij} .
- 3) Liste des intensités $Y_{j_{\text{mes}}}$.

Sortie des données :

- 1) Tableau des x_i .
- 2) Tableau $Y_{j_{\text{calc}}} - Y_{j_{\text{mes}}} - \Delta_j$.
- 3) Valeurs de $\bar{\Delta}$ et σ .

Temps d'exécution :

38 s (pour 4 variables avec $G = 20$).

4) Programme REPART.

Ce programme utilise le programme MATOPT de Künzi /25/, après transformation des données de façon adéquate. Une fois $S_{\min}$ trouvé, ce programme calcule également les Δ_i , $\bar{\Delta}$ et σ .

Pour assouplir les possibilités d'utilisation de MATOPT, nous avons dû adoucir certains tests de cette sous-routine, si bien que, dans certains cas, le résultat peut ne pas correspondre au minimum absolu de S (dans le domaine de contraintes), mais à un minimum secondaire.

Entrée et Sortie des données :

Comme MTCARLO.

Temps d'exécution :

1 s (même exemple que MTCARLO).

5) Intérêt et limites de la méthode.

Nous n'avons trouvé dans la littérature de la spectrométrie de masse aucun exemple d'exploitation des résultats par optimisation quadratique. De nombreux auteurs considèrent comme absolues des données qui en fait n'ont que des valeurs relatives ; lorsque plusieurs substances donnent des valeurs contradictoires, on voit souvent faire un choix. Il est clair que ces méthodes ne peuvent donner de résultats que si les substances marquées sont nombreuses, les éliminations très spécifiques et les résultats concordants.

Notre méthode a l'avantage de donner les résultats "mathématiquement" les meilleurs (S minimum) correspondant à l'hypothèse formulée au départ (c'est-à-dire aux types d'élimination).

Un écart-type σ et un écart absolu moyen $\bar{\Delta}$ faibles permettront de juger de la validité de l'hypothèse formulée. L'examen des Δ_j peut permettre de dépister des erreurs de mesures ou d'éliminer certaines hypothèses.

Il doit rester clair que cette méthode, comme toute technique de calcul à base statistique, peut permettre de tirer des mesures les valeurs correspondant le mieux à une hypothèse donnée, sans préjuger de la validité de l'hypothèse, et que des mesures mauvaises ne peuvent donner des résultats bons.

10. Programme METAST2.

On sait (voir p. 4) que le pic métastable correspondant à la transition $m_1 \rightarrow m_2$ sera observé à une position m^* :

$$m^* = m_2^2 / m_1 \quad .$$

Ce programme calcule, pour une série d'ions donnés arbitrairement (par ex. ions d'abondance relative plus grande que 10, ion moléculaire, etc.) tous les pics métastables possibles formés avec $m_1 > m_2$. Cette liste de pics métastables théoriquement possibles est mise en mémoire. Le programme cherche ensuite parmi cette liste les pics métastables dont la position théorique est proche ($\pm 0,10$) de la position mesurée sur le spectre de masse, puis dresse la liste des transitions possibles correspondant au pic métastable observé.

Entrée des données :

- 1) Titre.
- 2) Série d'ions.
- 3) Série de métastables mesurés.

Sortie des données :

Liste des transitions possibles correspondant à chaque pic métastable donné (m^* calculé, m_1 , m_2 , différence $m_{\text{calc}}^* - m_{\text{mes}}^*$).

Temps d'exécution :

3 s (pour 20 ions et 10 pics métastables).

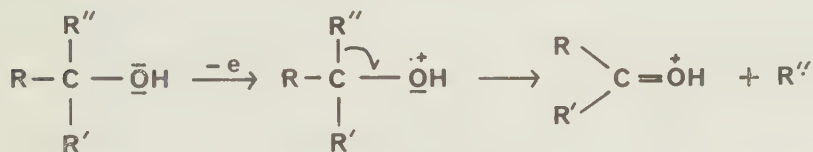
III. 3. Etude de la fragmentation des cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène.

III. 3. 1. Rappels théoriques et bibliographiques sur la fragmentation des alcools et des composés polyhydroxylés aliphatiques.

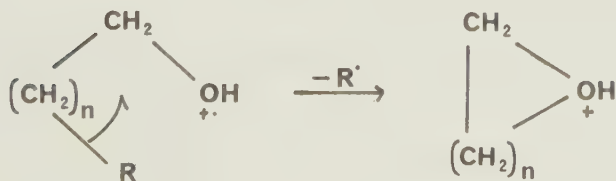
III. 3. 1. 1. Alcools aliphatiques saturés.

La fragmentation des alcools aliphatiques est bien connue (voir par ex. /26, 27/). On admet que le premier processus consiste en l'arrachement d'un des électrons d'un doublet libre de l'oxygène.

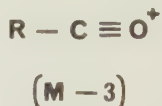
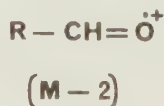
L'ion moléculaire M^{+} est généralement peu intense. Il se décompose ensuite par la fragmentation dite "rupture α " :



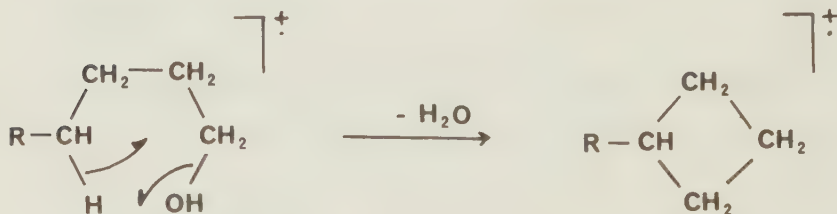
Outre la rupture α , les alcools primaires montrent en outre des ruptures β , γ , δ , etc., avec formation des ions caractéristiques à m/e 31, 45, 59, ... :



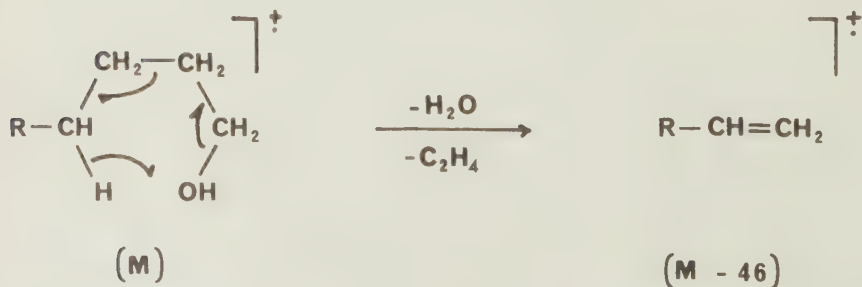
Outre l'atome d'hydrogène qui peut être perdu par rupture α ($R'' = H'$), d'autres déshydrogénations peuvent affecter l'ion moléculaire, avec formation d'ions (M - 2) et (M - 3) :



La perte d'une molécule d'eau par M^+ est également caractéristique des alcools. Cette transition s'accompagne généralement d'un pic métastable. On a pu démontrer que le mécanisme prépondérant est une élimination 1 - 4, par l'intermédiaire d'un cycle de transition à six atomes, ce qui la différencie nettement de l'élimination 1 - 2, qui est caractéristique des déshydratations thermiques :



L'élimination d'eau est souvent couplée avec une expulsion de C_2H_4 , pour former l'ion $(M - 46)^+$:



sont encore présents dans ces ions, cette déshydratation se fait entre eux. La rupture α entre carbones hydroxylés peut s'accompagner du transfert d'un atome H (non hydroxylique) sur le fragment neutre.

Les glycols aliphatiques vicinaux insaturés /32/ montrent les mêmes grandes lignes de fragmentation. La rupture α entre carbones hydroxylés est extrêmement importante et s'accompagne souvent d'un transfert d'atome d'hydrogène (surtout hydroxylique) sur le fragment chargé.

La rupture α produit généralement des ions encore très intenses chez les diols non vicinaux /33 - 37/, mais la prépondérance d'ions hydrocarbonés complique les spectres de masse des glycols à longue chaîne.

A part des substitutions d'hydrogènes hydroxyliques par des deutériums /32, 37/, le seul mécanisme de fragmentation étudié en détail par marquage isotopique a été celui de l'hexane-2,5-diol /37/, si bien qu'une généralisation des mécanismes de fragmentation demeure hasardeuse.

Chez les composés trihydroxylés /33/, tels le glycérol, la rupture α produit aussi des ions importants.

III. 3. 2. Liste des cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène.

Tous les cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène sont maintenant connus. L'étude et la synthèse d'une grande partie d'entre eux ont été effectuées par Th. Posternak & col. /5, 6/.

Liste des composés étudiés :

1) Composés monohydroxylés :

a) Saturés :

- cyclopentanol

b) Insaturés :

- cyclopentène-1-ol-3

- cyclopentène-1-ol-4

2) Composés dihydroxylés :

a) Saturés :

- cyclopentane-diols-1,2-cis et -trans

- cyclopentane-diols-1,3-cis et -trans

b) Insaturés :

- cyclopentène-diols-3,4-cis et -trans

- cyclopentène-diols-3,5-cis et -trans

3) Composés trihydroxylés :

a) Saturés :

- cyclopentane-triols-1,2,3/0 , -1,2/3 , -1,3/2

- cyclopentane-triols-1,2,4/0 , -1,2/4 , -1,4/2

b) Insaturés :

- cyclopentène-triols-3,4,5/0 , -3,4/5 , -3,5/4

4) Composés tétrahydroxylés :

- cyclopentane-tétriols-1,2,3,4/0 , -1,2,3/4 , -1,2,4/3 ,

-1,2/3,4 , -1,4/2,3 , -1,3/2,4

5) Composés pentahydroxylés :

- cyclopentane-pentols-1,2,3,4,5/0 , -1,2,3,4/5 , -1,2,3/4,5 ,
-1,2,4/3,5 .

III. 3. 3. Composés monohydroxylés.

III. 3. 3. 1. Bibliographie.

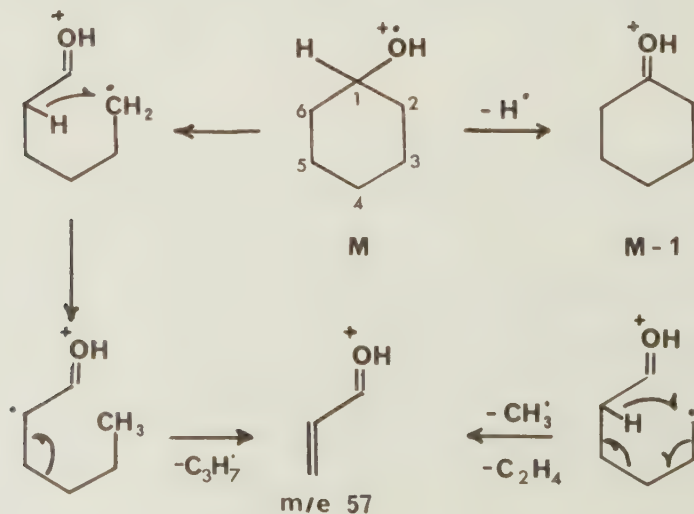
Etude du CYCLOPENTANOL.

a) Alcools cycliques saturés.

On retrouve dans les alcools cycliques saturés les principaux modes de fragmentation caractéristiques des alcools aliphatiques saturés, c'est-à-dire les ruptures α et les réactions de déshydratation /38, 39/.

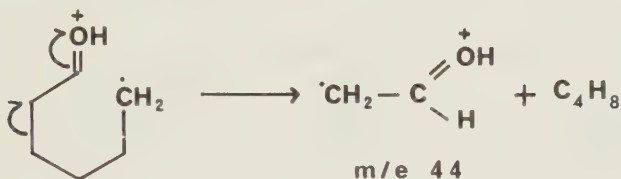
1.- Rupture α .

Dans le cas du cyclohexanol par exemple, la scission α est à l'origine aussi bien de l'ion $(M - H^+)^+$ que de l'ion m/e 57 qui constitue le pic de base:



Cet ion m/e 57 forme d'ailleurs le pic de base non seulement pour le cyclohexanol, mais également pour les homologues en C_5 , C_7 et C_8 .

La scission $C(5) - C(6)$, qui forme l'ion m/e 44 est aussi marquée par une rupture initiale en position α . Cet ion forme le pic de base dans le spectre du cyclobutanol et reste important dans ceux du cyclopentanol et du cyclohexanol :



2.- Elimination d'eau,

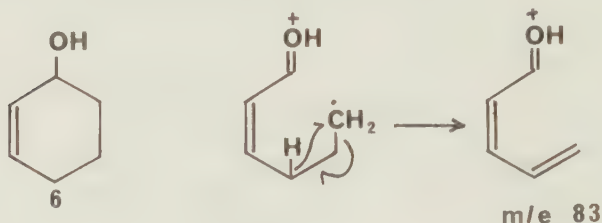
L'ion moléculaire du cyclohexanol élimine une molécule d'eau pour former l'ion m/e 82. Cette réaction a donné lieu à de nombreuses études /17, 18, 40 - 44/. Le phénomène est compliqué : l'élimination se fait principalement entre le groupe OH et un atome H des positions 3 (5) (42 %) et 4 (42 %), mais également sans qu'intervienne l'atome H hydroxylique (16 %) !

Green & col. /17, 42/ ont montré que l'élimination $(\text{OH}) - (\text{H}-\text{C}(4))$ était stéréospécifique (élimination cis), ce qui n'est pas le cas pour l'élimination $(\text{OH}) - (\text{H}-\text{C}(3))$, qui doit être précédée de l'ouverture du cycle.

b) Alcools cycliques insaturés.

Quelques alcools cycliques insaturés ont été étudiés par spectrométrie de masse /45 - 48/. Djerassi & col. /45, 46/ ont reproduit le spectre du cyclohexène-1-ol-3 ; le pic de base à m/e 70 est dû entièrement à l'ion $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$, formé par une réaction de rétro-Diels-Alder, qui

aboutit à l'expulsion de C_2H_4 par l'ion moléculaire. L'ion m/e 83, important, est formé par élimination d'un groupe méthyle par l'ion moléculaire. En étendant l'étude du cyclohexénol à ses homologues supérieurs ou substitués, Aplin & col. /47/ ont montré que le processus de formation de m/e 83 était très général :



L'ion m/e 83 devient en particulier le pic de base du cyclooctène-1-ol-3,

Dans une étude des pipéritols, Thomas & col. /48/ ont montré que l'élimination d'eau par l'ion moléculaire se faisait entre l'hydroxyle et un H de C(6).

c) Fragmentation du CYCLOPENTANOL.

Le spectre du cyclopentanol est à la base de toute notre étude. Nous avons en fait étudié comment le spectre de cette substance se modifie lorsque le nombre des groupes hydroxyles augmente. Nous avons également déterminé l'influence d'une double liaison sur la fragmentation.

Le cyclopentanol a fait l'objet d'une étude détaillée de Natalis /49/. Le spectre de cette substance que nous avons enregistré à 70 eV (figure III-4) est qualitativement et quantitativement très semblable à celui obtenu par cet auteur /49/.

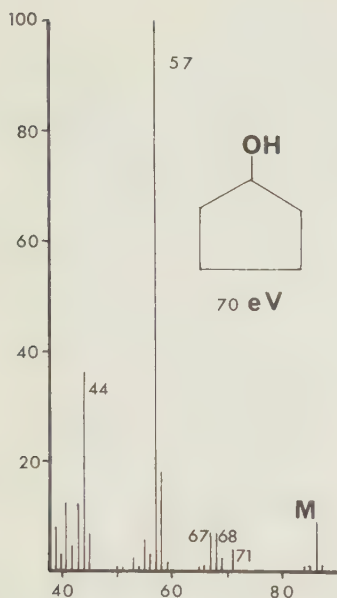


Fig. III-4. Spectre de masse du cyclopentanol (70 eV).

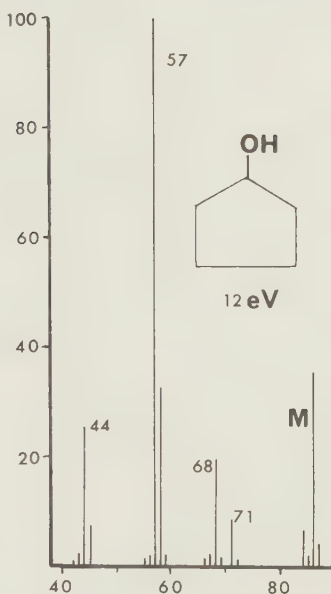


Fig. III-5. Spectre de masse du cyclopentanol (12 eV).

Les spectres à 12 eV (figure III-5) et à 70 eV (figure III-4) ont été obtenus dans les conditions suivantes :

Basse résolution : appareil CH4

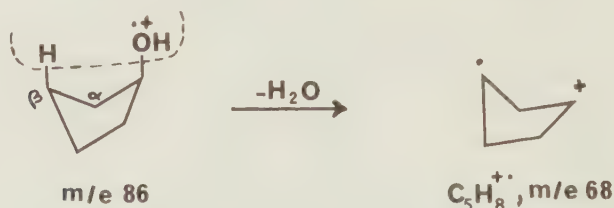
réservoir : 100 °

source : 200 °

Nos résultats concordant avec ceux de Natalis /49/, nous n'avons pas repris l'étude de la fragmentation de ce composé, et nous nous bornerons à rappeler ici les principales conclusions de cet auteur.

1) Région de l'ion moléculaire et perte de H_2O .

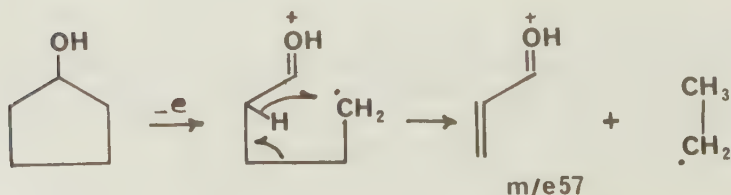
L'ion moléculaire m/e 86 est relativement peu intense, et ne subit pas de déshydrogénations prononcées. La déshydratation est également peu importante. Le cyclopentanol-(D_4 -2,2,5,5) n'élimine ni HDO ni D_2O : le déplacement de l'ion m/e 68 à m/e 72 permet à Natalis /49/ d'affirmer que l'élimination de la molécule d'eau se fait entre le groupe hydroxyle et un atome H de la position β :

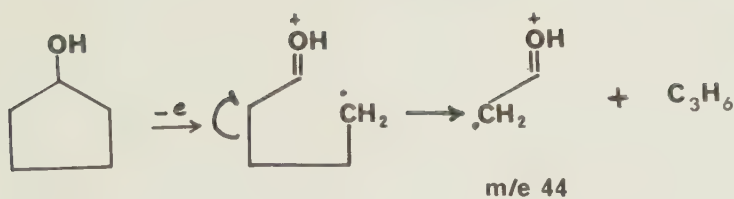


L'ion $C_5H_8^{+}$ a probablement la structure de l'ion moléculaire du cyclopentène : on sait en effet /33/ que le cyclopentène donne un spectre de masse possédant un ion $(M - H')^+$ à m/e 67 très intense (240 % de m/e 68). Cela pourrait expliquer l'intensité de m/e 67 $(M - H_2O - H')^+$ par rapport à m/e 68 dans le spectre du cyclopentanol à 70 eV.

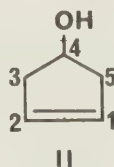
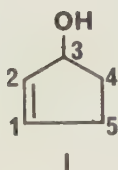
2) Formation de m/e 44 et de m/e 57.

Chez le cyclopentanol, les ions m/e 44 et 57, caractéristiques des cyclanols, se forment selon le mécanisme suivant :

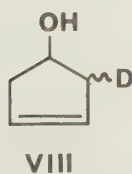
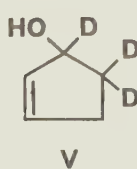
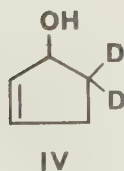




III. 3. 3. 2. Etude des CYCLOPENTENE-1-OL-3 (I) et
-1-OL-4 (II).



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 3. 2. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèses.

Cyclopentène-1-ol-3 (I).

Le cyclopentène-1-ol-3 a été préparé selon la méthode décrite par Alder et Flock /50/ : l'action de HCl gazeux sur le cyclopentadiène fournit du chlorure de cyclopentène-1-yle-3, dont l'hydrolyse par NaHCO_3 aqueux fournit I.

Cyclopentène-1-ol-4 (II).

Le cyclopentène-1-ol-4 (II) a été obtenu selon Allred & col. /51/ par hydroboration du cyclopentadiène au moyen de NaBH_4 et $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, suivie d'oxydation par H_2O_2 .

Cyclopentène-1-ol-3-(D₁-3) (III).

I a été oxydé par l'acide chromique en cyclopentène-1-one-3 selon la technique de Brown et Garg /52/. La cétone obtenue a ensuite été réduite par AlLiD_4 dans l'éther en cyclopentène-1-ol-3-(D₁-3) selon la méthode générale décrite par Roberts et Sauer /53/.

Cyclopentène-1-ol-3-(D₂-4,4) (IV) et -1-ol-3-(D₃-3,4,4) (V).

20 g de cyclopentène-1-one-3 ont été dissous dans 30 ml de D_2O contenant 50 mg de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ et récupérés, après 8 jours d'agitation à 25 °, par extraction à l'éther et distillation. Après 3 opérations semblables, les spectres de masses montraient l'incorporation de deutérium suivante :

5 % d_1 80 % d_2 15 % d_3 .

L'examen des spectres de RMN confirmait l'échange des protons de C(4). Rendement : 61,5 % de cyclopentène-1-one-3-(D₂-4,4).

Cette cétone a été réduite selon /53/ par AlLiH_4 en cyclopentène-1-ol-3-(D₂-4,4) (IV) et par AlLiD_4 en cyclopentène-1-ol-3-

-(D₃-3,4,4) (V).

Cyclopentène-1-ol-3-(D₁-O(C(3))) (VI).

Le spectre de masse de VI a été obtenu par introduction simultanée, dans le réservoir du spectromètre, de I et de D₂O.

Cyclopentène-1-ol-3-(D₁-5) (VII) et -1-ol-4-(D₁-3) (VIII).

I a été benzoylé, puis bromé par la N-bromosuccinimide selon la technique décrite par Cocu & col. /54/ : nous avons ainsi obtenu successivement le benzoyloxy-3-cyclopentène et le benzoyloxy-3-bromo-5-cyclopentène. Ce dernier composé (brut) a été réduit par AlLiD_4 selon /53/. Après séparations, nous avons obtenu un mélange renfermant env. 35 % de cyclopentène-1-ol-3-(D₁-5) (VII) et 65 % de cyclopentène-1-ol-4-(D₁-3) (VIII) (proportions déterminées par RMN). Il ne nous a pas été possible de séparer les 2 constituants par chromatographie gazeuse ou cristallisation fractionnée de dérivés.

Cyclopentène-1-ol-4-(D₁-4) (IX).

De façon analogue à la préparation de III, nous avons obtenu le cyclopentène-1-ol-4-(D₁-4) par oxydation de II en cyclopentène-1-one-4, puis réduction de celle-ci par AlLiD_4 .

La composition isotopique des produits deutériés (tableau III-1) a été obtenue de la façon suivante :

- composés III - V : mesurée sur les spectres des esters benzoïques ;
- composés VI et IX : estimée à partir des déplacements de masse de l'ion moléculaire dans les spectres à 12 eV ;
- composés VII et VIII : le spectre du mélange des esters benzoïques de VII et VIII nous a donné la composition isotopique de VII, seuls les benzoyloxy-3-cyclopentènes donnant un ion moléculaire décelable (v, p. 162) ; n'ayant pu obtenir VIII pur, nous n'avons pas pu déterminer sa composition isotopique.

Composé	Nbre théorique de D/molécule	$\%$				
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
III	1	1	99			
IV	2		5	80	15	
V	3			6	80	14
VI	1	5	95			
VII	1	41	43	16		
IX	1	14	86			

Tableau III-1. Composition isotopique des cyclopenténols deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH4

source : 280 °

réservoir : 100 °

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 200 °

réservoir : 100 °

pouvoir de résolution : 9000

III. 3. 3. 2. 2. Fragmentation du cyclopentène-1-ol-3.

Les spectres de masse du cyclopentène-1-ol-3 à 70 eV et à 12 eV sont représentés sur les figures III-6 et III-7. Les spectres des composés deutériés sont donnés dans les tableaux III-2 et III-3.

On trouvera dans le tableau III-4 la liste des transitions métastables observées dans les spectres des cyclopenténols.

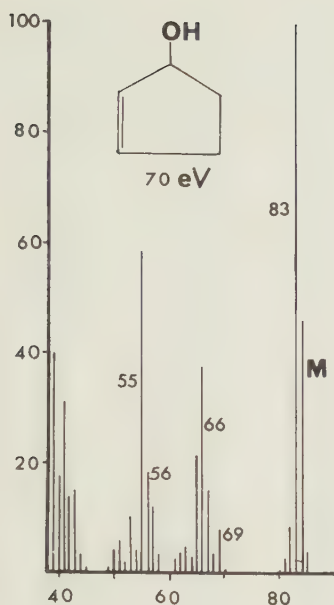


Fig. III-6. Spectre de masse du cyclopentène-1-ol-3 (70 eV).

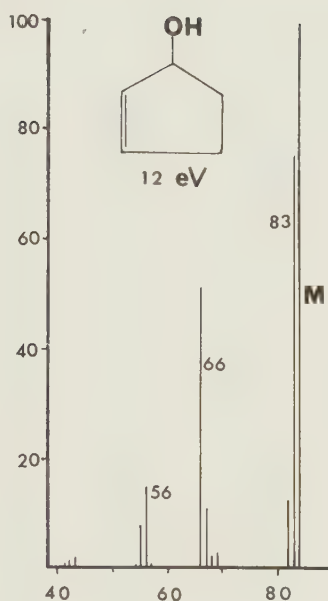


Fig. III-7. Spectre de masse du cyclopentène-1-ol-3 (12 eV).

1) Région de l'ion moléculaire.

A 12 eV, l'ion moléculaire M^{+} est le pic de base du spectre. Il est accompagné d'un ion $(M - 1)^{+}$ très important (76 %), qui devient le pic de base à 70 eV, tandis que M^{+} ne représente plus que 50 % de celui-ci. Le tableau III-5 montre le déplacement de masse des ions M^{+} , $(M - 1)^{+}$ et $(M - 2)^{+}$ dans les spectres des composés I et III à VI enregistrés à 70 eV. Le pic de base est régulièrement déplacé d'une (III et VI), deux (IV) et trois unités de masse (V). L'hydrogène hydroxylé (cf VI) et les deux atomes H de C(4) (cf IV et V) ne participent pas à l'élimination. Celle-ci fait intervenir principalement les atomes d'hydrogène de C(5), avec probablement ouverture du cycle par rupture hétérolytique de la liaison C(3) - C(4),

m/e	III	IV	V	VI	VII + VIII	IX
39	41,8	29,0	24,5	33,2	35,8	52,5
40	33,1	28,9	35,6	18,4	31,9	30,3
41	31,7	26,4	35,6	16,7	32,4	41,3
42	38,2	25,9	33,7	20,4	38,3	47,2
43	21,2	18,1	40,9	14,9	28,5	37,7
44	11,5	13,6	29,1	6,8	21,5	28,2
45	5,0	9,1	14,5	3,0	4,8	16,6
46	1,5	2,6	6,7	1,6	1,7	3,5
47		1,6	3,0			
48	0,6	0,6	1,5			
49	1,6	1,9	1,8			
50	5,1	4,0	3,5	1,7	1,7	1,9
51	6,9	5,7	5,9	3,9	4,5	7,0
52	4,8	5,1	6,4	5,0	6,4	9,8
53	9,9	7,1	6,3	2,9	4,8	5,8
54	9,5	10,2	7,1	5,1	8,4	15,7
55	38,1	26,5	14,1	7,3	12,3	15,5
56	65,7	23,7	33,4	12,5	41,4	78,1
57	23,0	48,4	48,7	47,6	100,0	100,0
58	16,3	18,4	49,4	14,9	43,3	46,6
59	4,7	5,4	26,7	12,1	15,9	53,2
60	1,2	2,9	9,1	3,7	3,6	7,4
61	2,6	2,4	4,4	1,1	1,1	1,5
62	3,5	3,1	3,0	2,8	2,2	2,1
63	4,6	3,7	3,7	3,3	3,1	2,8
64	4,4	3,8	4,5	4,4	3,9	4,0
65	6,8	3,9	4,4	2,2	3,1	3,6
66	25,3	13,4	7,7	18,9	10,9	7,6
67	49,0	26,7	18,8	33,4	26,6	49,3
68	22,1	26,2	36,6	13,5	24,0	28,8
69	5,4	13,4	40,1	4,0	14,0	14,7
70	8,4	4,0	24,6	2,3	11,5	12,0
71	1,0	3,0	9,7	6,8	10,7	18,4
72		1,0	3,8	0,6	1,7	1,7
73			0,7			1,8
79			1,0			0,6
80						1,2
81				0,5		0,9
82	2,1	2,2	1,3	0,9	1,1	1,8
83	6,4	9,8	4,2	5,0	2,8	4,2
84	33,2	5,6	3,9	5,3	27,7	15,8
85	100,0	18,2	7,6	100,0	60,6	56,0
86	67,3	100,0	46,8	45,7	71,5	94,9
87	4,9	53,3	100,0	3,4	10,6	6,6
88	0,6	4,0	75,4		2,2	3,4
89			16,5			0,6
			2,9			

Tableau III-2. Spectres de masse des cyclopenténols deutériés (70 eV).

m/e	III	IV	V	VI	VII + VIII	IX
41	1,3	1,0		1,8	2,4	1,0
42	2,4	2,9		3,0	4,5	2,1
43	3,0	2,7	2,2	2,6	16,6	20,8
44	1,4	2,3	2,1	1,6	17,8	13,6
45	1,3	2,0	1,2		1,2	1,9
54	0,9	1,9		0,9		1,4
55	4,6	6,3		3,2	10,1	10,8
56	13,8	9,7	7,7	8,1	28,5	16,5
57	13,0	10,2	8,5	15,8	23,7	19,6
58	2,0	11,3	8,3	1,5	3,3	6,7
59	1,3	1,5	9,4	1,3	0,9	1,4
60		1,1	1,7			
65				0,6		
66	1,6	2,3		52,0	15,9	13,9
67	47,6	22,5	0,8	11,0	15,7	8,7
68	6,9	34,5	22,5	2,3	5,3	1,3
69	2,3	3,9	33,8	1,9	9,3	7,1
70	3,0	2,1	8,7	3,2	9,2	10,6
71		2,1	2,5		1,2	1,0
72			0,7			0,7
81	0,9	1,0		0,6		
82	5,5	12,3	2,4	4,8	1,5	1,5
83	18,8	6,9	1,8	8,1	17,5	5,1
84	61,0	18,8	3,9	90,6	40,4	23,1
85	100,0	85,8	23,3	100,0	100,0	100,0
86	7,1	100,0	63,1	6,6	13,9	6,7
87	0,8	5,6	100,0		3,0	2,0
88			23,0			
89			2,5			

Tableau III-3. Spectres de masse des cyclopenténols deutériés (12 eV)

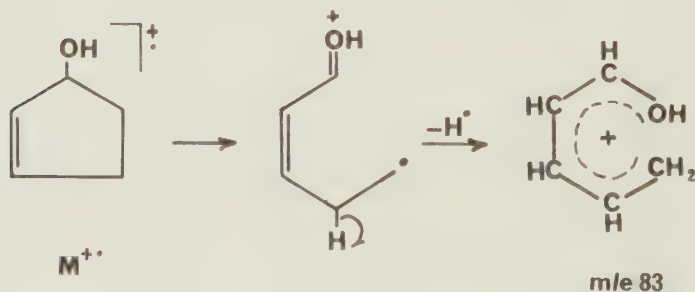
m ₁	84	55	84	67	66	84
m ₂	56	53	69	65	65	83
m [*] _{mes}	37,4	51,2	56,7	63,1	64,0	82,0
m [*] _{calc}	37,33	51,07	56,68	63,06	64,02	82,01

Tableau III-4. Transitions métastables chez les cyclopenténols.

Composé	Intensité relative de m/e :					
	82	83	84	85	86	87
I	6	67	27	-	-	-
III	-	17	51	32	-	-
IV	-	-	11	60	29	-
V	-	-	-	22	46	32
VI	-	12	62	27	-	-

Tableau III-5. Région de l'ion moléculaire (70 eV) chez les cyclopentène-1-ols-3.

et stabilisation de l'ion formé par résonance :



Ce mécanisme est équivalent à celui qu'Aplin & col. /47/ ont mis en évidence pour la formation de l'ion m/e 83 chez le cyclohexénol et ses homologues supérieurs (v. p. 38). Le spectre du mélange de VII et VIII n'a pas permis d'infirmer ou de confirmer définitivement cette hypothèse. Il est possible qu'on se trouve en face d'une certaine élimination statistique des hydrogènes de C(1), C(2), C(3) et C(5). Un phénomène analogue avait été mis en évidence par Kurland et Lutz /31/ dans la fragmentation de l'alcool allylique.

Cette dernière hypothèse pourrait être renforcée par une étude plus détaillée de la répartition des ions de cette région (tableau III-5) : on remarquera que les substances portant un atome de deutérium

en position 3, c'est-à-dire III et V, ont un ion ($M - 2$) relativement plus important que celles qui n'en ont pas. La proportion de l'atome $H \propto$ (20 % env.) éliminé pourrait en fait correspondre à une élimination statistique de l'atome d'hydrogène du C(3) parmi les hydrogènes des C(1), C(2), C(3) et C(5) devenus équivalents.

On aurait alors :

Origine de l'atome H éliminé :	C(1)	20 %
	C(2)	20 %
	C(3)	20 %
	C(5)	40 %

Malheureusement, l'absence de composés deutériés sur les positions 1 ou 2 ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

2) Perte de $CH_3^{\cdot}$ par l'ion moléculaire.

L'ion moléculaire perd un radical méthyle pour donner l'ion m/e 69 $C_4H_5O^+$. Cette transition est mise en évidence par la présence d'un pic métastable à $m_{mes}^* = 56,7$ ($m_{calc}^* = 56,68$). En haute résolution, ce pic se détache suffisamment bien dans la région concernée pour qu'on puisse entreprendre une étude précise de sa répartition dans les substance marquées.

On peut faire 'a priori' les 4 hypothèses suivantes :

- (a) l'élimination est entièrement statistique : les 8 atomes d'hydrogène de l'ion moléculaire sont équivalents ;
- (b) les 2 atomes d'hydrogène oléfinique ne participent pas à l'élimination, qui se fait statistiquement parmi les 6 atomes H restant ;
- (c) plusieurs éliminations sélectives sont possibles, mais certaines sont privilégiées ;
- (d) il y a partiellement une élimination statistique (équilibration des 8 atomes H) et partiellement une élimination sélective du groupe $H_2C(4)$ avec un atome d'hydrogène de C(1), C(2) ou C(5).

Ces différentes hypothèses ont été testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau III-6.

A l'examen des données du tableau III-6, nous voyons que les hypothèses (a) et (b) ne sont pas en accord avec la distribution observée. La distribution (calculée par notre programme MTCARLO) des éliminations possibles pour l'hypothèse (c) convient en revanche très bien ; on remarquera que parmi le grand nombre d'éliminations possibles, celles contenant le groupe $H_2C(4)$ ont une valeur importante. En fait, on doit interpréter cette répartition étalée (éliminations nombreuses, aucune vraiment significative) comme un indice d'une tendance à l'équilibration de tous les hydrogènes, avec cependant une élimination partiellement sélective du groupe $XH_2C(4)$. Ces considérations nous amènent à préférer l'hypothèse (d), qui, avec seulement 2 variables, permet d'expliquer le phénomène presque aussi bien ($\sigma = 6,7$) qu'avec 11 variables ($\sigma = 1,6$).

3) Déshydratation de l'ion moléculaire.

L'ion moléculaire élimine à la fois une molécule d'eau et un radical hydroxyle.

Le groupe OH lui-même participe à la formation de la molécule H_2O : le groupe d'ions m/e 65 à m/e 67 n'est pas déplacé dans le spectre de VI. Le second atome d'hydrogène ne provient pas de C(3) (m/e 66 entièrement déplacé à m/e 67 dans le spectre de III), mais à la fois de C(4) et C(5) (nous avons fait ici l'hypothèse que les 2 atomes d'hydrogène oléfinique ne participent pas à ces éliminations) : IV et V (2 atomes de deutérium en position 4) éliminent à la fois H_2O et DHO dans la proportion 50 % - 50 %, ce qui prouverait que les atomes d'hydrogène portés par C(4) sont éliminés. Ce dernier type de déshydratation (déshydratation de type 1 - 2) est rare en spectrométrie de masse, où l'on a généralement affaire à des déshydratations 1 - 3 ou 1 - 4 (voir partie théorique). Cette déshydratation pourrait être un processus partiellement thermique, où les éliminations 1 - 2

Comp.	m/e 69 Calc				m/e 70 Calc				m/e 71 Calc				m/e 72 Calc			
	Mes (a)	(b)	(c)	(d)	Mes (a)	(b)	(c)	(d)	Mes (a)	(b)	(c)	(d)	Mes (a)	(b)	(c)	(d)
III	30	37	50	29	30	70	63	50	71	70						
IV	44	11	20	42	30	32	54	60	32	42	24	36	20	25	28	
V	8	2	5	11	1	36	27	45	37	43	40	54	45	39	42	16 18 5 13 14
VI	36	37	50	36	30	64	63	50	64	70						
Hypothèse	$\bar{\Delta}$	σ	Hypothèse		Elimination*	%	Hypothèse		Elimination*	%						
(a)	10,4	13,9	(c)		h34	5			3xx	10						
(b)	13,8	16,0			h3x	2			44x	15						
(c)	1,2	1,6			h44	17			4xx	18						
(d)	5,3	6,7			h4x	8			xxx	8						
					hxx	5										
					344	11	(d)		rand.	79						
					34x	1			44x	21						
* h = atome d'hydrogène hydroxylique x = atome d'hydrogène d'une position 1,2 ou 5 rand. = équilibration de tous les atomes H avant l'élimination.																

Tableau III-6. Elimination du groupe méthyle par l'ion moléculaire.

sont prépondérantes, ce qui serait confirmé par l'absence d'ion métastable correspondant à la transition $m/e\ 84 \longrightarrow m/e\ 66$ ($m_{\text{calc}}^* = 51,86$).

4) Régions $m/e\ 50 - m/e\ 60$ et $m/e\ 39 - m/e\ 45$.

Le spectre à haute résolution montre que la plupart des pics sont des doublets :

$m/e\ 53$	C_3HO^+	(10 %)	$C_4H_5^+$	(90 %)
54	$C_3H_2O^{+ \cdot}$	(12 %)	$C_4H_6^{+ \cdot}$	(88 %)
55	$C_3H_3O^+$	(33 %)	$C_4H_7^+$	(67 %)
56	$C_3H_4O^{+ \cdot}$	(52 %)	$C_4H_8^{+ \cdot}$	(48 %)
57	$C_3H_5O^+$	(100 %)		
58	$C_3H_6O^{+ \cdot}$	(100 %)		

La perte de fragments neutres oxygénés est prépondérante. L'ion moléculaire perd avec une même facilité CO et C_2H_4 pour donner le doublet à $m/e\ 56$. L'ion $C_4H_8^{+ \cdot}$, correspondant à la perte de CO, est correctement déplacé chez les composés marqués. L'ion $m/e\ 55$ est important dans le spectre à basse résolution (env. 60 % du pic de base) ; la haute résolution montre qu'il est formé en bonne partie par l'ion $C_4H_7^+$.

L'examen des spectres en haute résolution des composés deutériés III à VI nous a montré que l'atome d'hydrogène de C(3) participait pour plus de 40 % à cette élimination globale de $CHO^{\cdot}$ par l'ion moléculaire. L'élimination de l'atome H de la position 3 suppose le transfert de l'hydrogène hydroxylique, et celle d'un atome d'hydrogène d'une autre position 3 transferts, si le radical $CHO^{\cdot}$ est éliminé en bloc, et non sous forme ($H^{\cdot} + CO$). En réalité, on a sans doute une compétition entre les mécanismes suivants :

- (a) élimination du groupe $CHO^{+ \cdot}$ à partir de l'ion moléculaire, avec transfert de l'atome d'hydrogène hydroxylique ;
- (b) élimination de CO à partir de $(M - 1)^{+ \cdot}$;
- (c) déshydrogénation de l'ion $m/e\ 56$ $(M - CO)^{+ \cdot}$.

Tous ces mécanismes sont possibles a priori, mais aucun n'est confirmé par la présence d'un pic métastable.

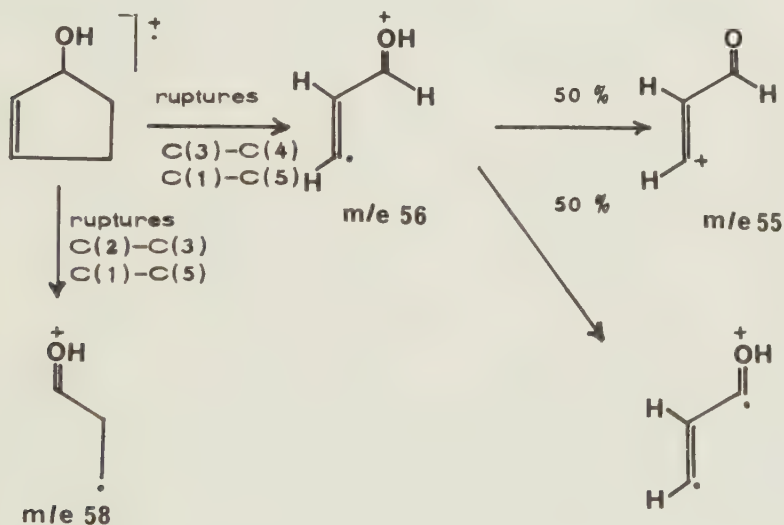
Les ions oxygénés sont moins intenses que les ions hydrocarbonés.

On retrouve 4 ions souvent présents chez les alcools cycliques :

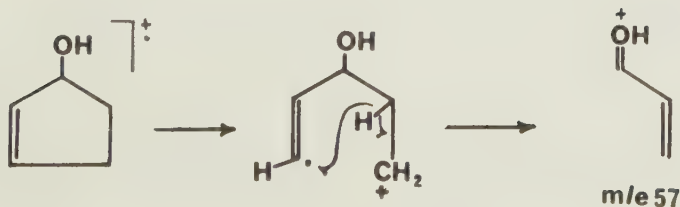
m/e 55, 56, 57 et 58.

Chez les cyclopenténols, ces ions ont tous une intensité voisine, aussi est-il difficile de suivre leurs déplacements dans les spectres des substances marquées. La répartition de ces ions chez les composés deutériés suggère cependant les mécanismes suivants :

a) formation de m/e 55, 56 et 58 :



b) formation de m/e 57 :



On trouve également dans la région m/e 39 - m/e 45 deux types d'ions :

- ions hydrocarbonés : m/e 39, 40, 41, 42 (40 %) ;
- ions oxygénés : m/e 42 (60 %), 43, 44.

Ce groupe d'ions est peu caractéristique, et il est difficile de trouver des mécanismes de formation.

III. 3. 3. 2. 3. Fragmentation du cyclopentène-1-ol-4.

Les spectres de masse à 70 eV et à 12 eV du cyclopentène-1-ol-4 sont reproduits dans les figures III-8 et III-9 ; les spectres des composés deutériés sont donnés dans les tableaux III-2 et III-3.

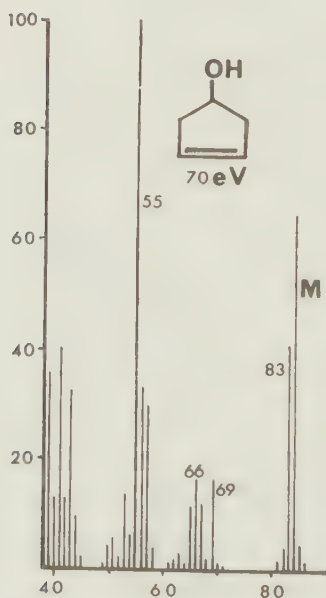


Fig. III-8. Spectre de masse du cyclopentène-1-ol-4 (70 eV).

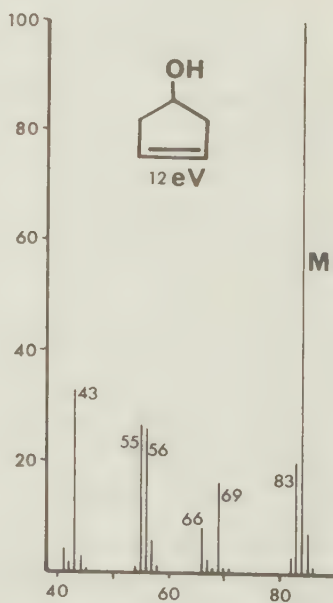
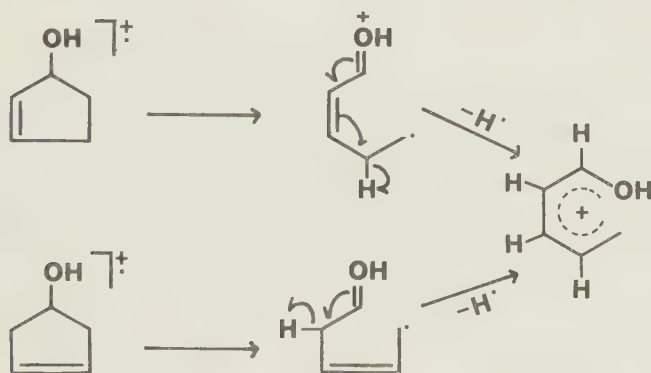


Fig. III-9. Spectre de masse du cyclopentène-1-ol-4 (12 eV).

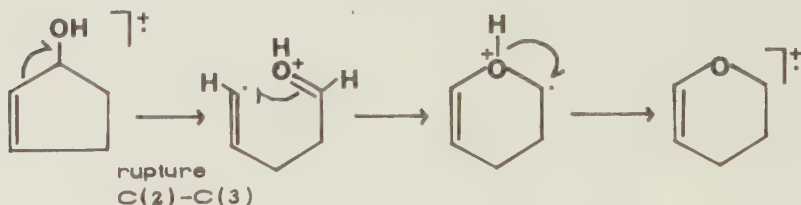
Nous avons vu que l'ion $(M - 1)^+$ est important dans les spectres du cyclopentène-1-ol-3 (I) ; il perd de son importance chez le cyclopentène-1-ol-4 (II). Par effet inductif, la position allylique de l'hydroxyle du cyclopenténol I favorise l'élimination d'un atome d'hydrogène de C(5), avec conjugaison directe à travers la double liaison. L'activation des positions allyliques par le groupe OH sera évidemment beaucoup moins marqué chez l'isomère homoallylique II. Le déplacement complet de m/e 83 à m/e 84 chez IX permet de supposer que l'atome d'hydrogène éliminé doit provenir des 2 positions allyliques 3 et 5 :



L'élimination d'une molécule d'eau par l'ion moléculaire est plus intense chez l'isomère allylique I que chez l'isomère homoallylique II (à 12 eV, m/e 66 représente env. 40 % de m/e 84 dans le spectre de I et env. 8 % dans le spectre de II) : la double liaison paraît encore activer la liaison C(3) - OH (dans I), ce qui favorise l'élimination de H_2O chez le cyclopentène-1-ol-3.

Dans la région m/e 50 - 60, la répartition des pics (généralement des doublets) est tout à fait semblable à celle de l'isomère allylique I, aussi bien pour les ions oxygénés que pour les ions hydrocarbonés. La perte globale de CHO^+ par l'ion moléculaire fournit le pic de base de II, à m/e 55 ($C_4H_7^+$). La fragmentation doit être en effet pareille chez les deux composés, car on retrouve les mêmes pics métastables.

Il nous a paru intéressant de comparer les spectres des cyclopenténols avec celui d'un isomère, le dihydropyranne ; en effet, un ion moléculaire de structure cyclique pourrait être postulé chez les cyclopenténols :



Le spectre de masse du dihydropyranne /55, 56/ montre en effet des similitudes avec celui du cyclopentène-1-ol-4 : m/e 39, 41, 55 (pic de base), 69, 83 et 84 importants. Il est donc possible que les 2 cyclopenténols aient un ion moléculaire de structure semblable à celle de l'ion moléculaire du dihydropyranne, mais en l'absence de données plus complètes (marquages du dihydropyranne) on ne peut comparer davantage les deux fragmentations.

III. 3. 3. 3. Conclusions.

Nous avons déjà comparé plus haut les spectres de masse des deux isomères insaturés allylique et homoallylique. Nous avons insisté sur le fait que la plupart des différences entre les spectres des deux substances pouvaient être attribuées à un effet inducteur du groupe hydroxyle à travers la double liaison ; les pertes de H^+ et de H_2O sont ainsi favorisées chez l'ion moléculaire du cyclopentène-1-ol-3 : l'ion m/e 83 $(M - H^+)^+$ devient le pic de base et modifie ainsi l'allure du spectre que l'on avait obtenu avec le cyclopentène-1-ol-4.

Si l'on compare les spectres des 2 composés insaturés avec celui du cyclopentanol lui-même, on observe des différences très nettes : la double liaison permet la stabilisation de l'ion moléculaire chez les cyclopenténols (pic de base à 12 eV), par contre elle défavorise certains transferts sélectifs d'hydrogènes, qui aboutissaient à la formation de m/e 57 chez le cyclopentanol.

III. 3. 4. Composés dihydroxylés.

III. 3. 4. 1. Bibliographie.

Les études principales de diols vicinaux cycliques ont porté sur les cyclohexane-diols-1,2 /9, 11, 12, 58, 59/, ou sur des substances apparentées : dérivés dihydroxylés du p-menthane /11/, bicyclo-[2.2.1.]heptane-diols-2,3 /57a/, tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène-diol-1,2 /57b/, décaline-diols-2,3 /57c/. On retrouve dans ces composés les grandes lignes de la fragmentation du cyclohexanol /40/. Les déshydratations sont importantes chez le cyclohexane-diol-1,2. Chez ce dernier composé, à l'aide de marquages avec du deutérium, les auteurs /9, 58, 59/ ont pu montrer que la perte de la première molécule d'eau par l'ion moléculaire suivait un processus compliqué, faisant intervenir 3 mécanismes principaux, dont un au moins ne touchait pas les atomes d'hydrogène hydroxylique :

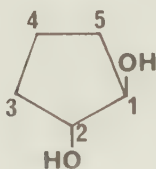
- 1.- élimination entre hydroxyles (env. 16 %) ;
- 2.- élimination entre un OH et un atome H de C(4) (élimination 1 - 4, env. 48 %) ;
- 3.- éliminations entre les hydrogènes de C(4) - C(5) (env. 22 %).

Tous les auteurs ont d'autre part remarqué que les différences entre spectres de masse des isomères "cis" et "trans" étaient très faibles, quoique généralement plus accentuées à basse énergie des électrons ionisants.

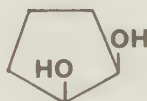
On connaît les spectres de masse de quelques diols cycliques non vicinaux : bicyclo[2.2.1.]heptane-diols-2,5 , -2,6 et -2,7 /57a/, décaline-diols-1,4 /57c/ et cyclohexane-diols-1,3 et -1,4 /9, 12/.

Les cyclohexane-diols-1,2 , -1,3 et -1,4 présentent dans leurs spectres des différences bien marquées : à l'exception de 3 ions importants communs (m/e 98 = $(M - H_2O)^{+}$, m/e 80 = $(M - 2 H_2O)^{+}$, m/e 83 = $(M - H_2O - CH_3)^{+}$), les spectres de masse de ces 3 composés sont nettement différents. On trouve en particulier dans le spectre du diol-1,3 l'ion m/e 73 ($C_3H_5O_2^+$), alors que dans le spectre du diol-1,4 l'ion m/e 58 ($C_3H_6O^+$) forme le pic de base. Grutzmacher /12/ a montré que l'élimination d'eau entre hydroxyles intervenait pour 50 % dans le diol-1,3 et pour seulement 30 % dans le diol-1,4. Dans ce dernier composé, l'élimination 1 - 4 est favorisée.

III. 3. 4. 2. Etude des CYCLOPENTANE-DIOLS-1,2.

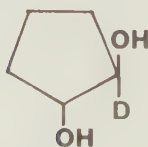


I

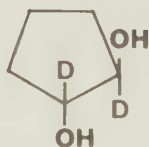


II

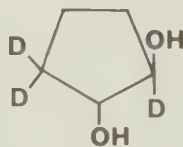
Composés marqués synthétisés :



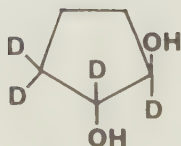
III



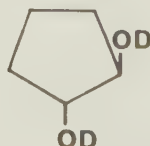
IV



V



VI



VII

III. 3. 4. 2. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèses.

Cyclopentane-diols-1,2-trans (I).

Cyclopentane-diols-1,2-cis (II).

Ces deux composés ont été préparés par des méthodes classiques de la synthèse des cyclitols /5, 6/ : I a été obtenu par époxydation du cyclopentène par l'acide m-chloroperbenzoïque, suivie d'une hydrolyse de l'époxy-cyclopentane par H_2SO_4 0,1 N, tandis que l'oxydation permanganique du cyclopentène fournissait II.

Cyclopentane-diols-1,2-trans-(D₁-1) (III).

La cyclopentanone a été réduite par $AlLiD_4$ en cyclopentanol-(D₁-1) dans les conditions opératoires décrites par Roberts et Sauer /53/. L'alcool obtenu a ensuite été estérifié par le chlorure de tosylate /60/ et l'ester transformé en cyclopentène-(D₁-1) par élimination du groupe tosylate par KOH dans du diéthylèneglycol /61/. Le cyclopentène-(D₁-1), traité comme décrit pour le cyclopentène non deutérié transformé en I, a fourni alors le diol III.

Cyclopentane-diols-1,2-trans-(D₂-1,2) (IV).

La cyclopentanone a été transformée en α -bromodiméthylcétal sous l'action du brome dans CH_3OH anhydre /62/. Le cétal est hydrolysé par H_2SO_4 0,1 N en α -hydroxycyclopentanone, qui est oxydée en cyclopentane-dione-1,2 par $FeCl_3$ /63/. La dicétone est ensuite réduite par $NaBD_4$ en cyclopentane-diols-1,2-(D₂-1,2) resp. -cis et -trans selon une technique décrite par Dale /64/. Le diol "trans" IV est finalement extrait du mélange par $CHCl_3$ puis purifié par distillation sous vide.

Cyclopentane-diols-1,2-trans-(D₃-1,3,3) (V).

Cyclopentane-diols-1,2-trans-(D₄-1,2,3,3) (VI).

Lorsqu'on chauffe à reflux la cyclopentanone en milieu aqueux légèrement basique, elle se condense en cyclopentylidène-2-cyclopentanone. Cette réaction rend difficile l'obtention de la cyclopentanone-(D₄-2,2,5,5) par échange avec D₂O en milieu basique. Nous avons effectué l'échange à température ordinaire (25 °) en présence de K₂CO₃. 30 ml de cyclopentanone ont été agités 24 h avec 30 ml de D₂O en présence de 150 mg de K₂CO₃. L'échange a été répété 4 fois. La cyclopentanone-(D₄-2,2,5,5) a ensuite été réduite en cyclopentanol-(D₄-2,2,5,5) par AlLiH₄ et en cyclopentanol-(D₅-1,2,2,5,5) par AlLiD₄ ; ces alcools ont ensuite été traités comme décrit pour la préparation du diol III.

Cyclopentane-diols-1,2-trans-(D₂-O(C(1)),O(C(2))) (VII).

Il a été traité plusieurs fois avec D₂O. Après chaque traitement, l'excès de D₂O était éliminé sous vide. Ces diols étant très hygroscopiques, il ne nous a pas été possible d'obtenir un composé VII possédant plus de 85 % de dérivé d₂ ; nous avons cependant obtenu une série de spectres de diols contenant des proportions variables du dérivé d₂, ce qui nous a permis de construire par extrapolation le spectre du diol VII isotopiquement pur.

Composé	Nbre théorique de D/molécule	%				
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
III	1	1	99			
IV	2		19	81		
V	3			6	94	
VI	4			8	31	61

Tableau III-7. Composition isotopique des cyclopentane-diols-1,2-trans deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

Source : 170 °

Réservoir : 70 °

Haute résolution : appareil SM1-B

Source : 200 °

Introduction directe (température ambiante)

Pouvoir de résolution : 15000.

III. 3. 4. 2. 2. Discussion des résultats.

Les spectres de masse des stéréoisomères "cis" et "trans" étant pratiquement identiques, aussi bien à basse énergie (12 eV) qu'à 70 eV, nous avons étudié en détail seulement la fragmentation de I, dont les spectres à 70 eV et à 12 eV sont donnés dans les figures III-10 et III-11 respectivement. On trouvera les spectres des composés deutériés dans les tableaux III-8 et III-9. Pour le diol I les transitions qui sont confirmées par la présence de pics métastables sont rassemblées dans le tableau III-10.

1) Région de l'ion moléculaire et perte de la première molécule d'eau.

L'ion moléculaire est lui-même peu intense et subit des déshydrogénations en formant les ions m/e 101 et m/e 100.

L'élimination d'une molécule d'eau fournit l'ion m/e 84, qui perd ensuite un atome d'hydrogène. Les deux transitions (m/e 102 $\longrightarrow$ m/e 84 et m/e 84 $\longrightarrow$ m/e 83) sont confirmées par des pics métastables (voir tableau III-10).

Les diols III, IV, V et VI éliminent seulement H_2O , comme l'indiquent les changements de masse que subit l'ion de masse m/e 84 du diol I dans les spectres des composés deutériés. Le fait qu'aucun de ces dérivés deutériés n'élimine un atome de deutérium lors de cette frag-

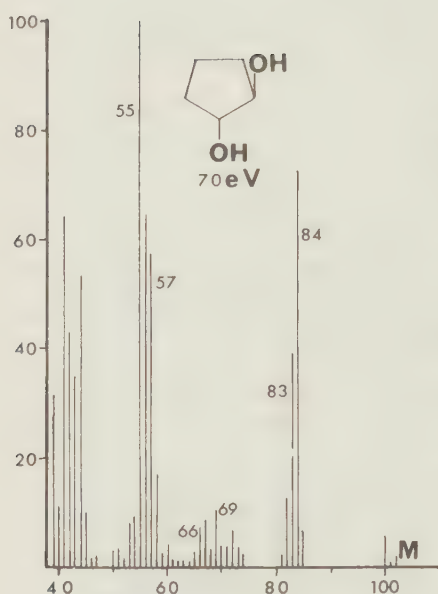


Fig. III-10. Spectre de masse du cyclopentane-diol-1,2-trans (70 eV).

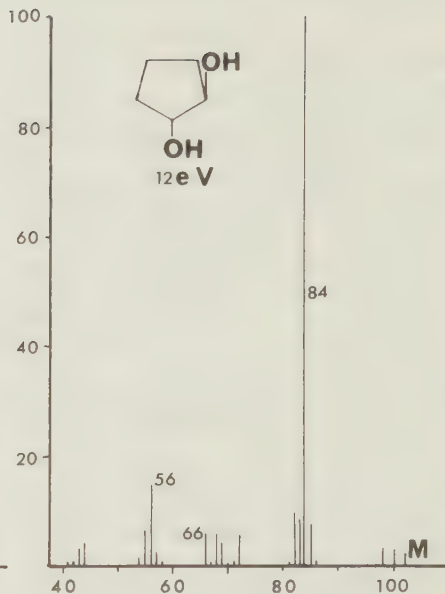


Fig. III-11. Spectre de masse du cyclopentane-diol-1,2-trans (12 eV).

mentation démontre clairement que lorsque l'élimination d'une molécule d'eau se produit entre un groupe OH et un atome d'hydrogène non hydroxylique, seuls les atomes H fixés en position 4 participent à la réaction. Un pic métastable correspondant à la transition $M^{+\bullet} \longrightarrow (M - H_2O)^{+\bullet}$ se retrouve dans les spectres de tous les diols deutérés.

Le diol VII élimine principalement HDO mais également D_2O et dans une proportion beaucoup moindre H_2O . En plus de l'élimination 1 - 4 il existe donc encore deux autres mécanismes contribuant à la formation de m/e 84. On observe d'une part une élimination de H_2O entre les deux groupes OH (ion $(M - D_2O)^{+\bullet}$ de VII) et d'autre part une élimination ne faisant intervenir aucun des deux atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles (ion $(M - H_2O)^{+\bullet}$ de VII). Une

m/e	III	IV	V	VI	m/e	III	IV	V	VI
39	26,4	17,9	10,8	17,3	68	13,8	10,8	4,1	5,5
40	19,7	17,4	21,4	38,6	69	10,6	13,1	6,3	11,4
41	41,3	24,0	20,1	30,5	70	12,2	14,5	10,4	17,7
42	61,4	48,6	40,7	64,1	71	3,1	7,1	10,4	18,3
43	39,4	30,4	50,9	64,1	72	2,4	3,3	5,2	10,9
44	42,9	39,8	53,2	75,0	73	7,9	2,3	3,2	4,1
45	34,6	30,1	39,6	37,7	74	3,5	6,1	4,1	6,4
46	8,7	18,9	26,3	40,0	75	2,0	2,3	3,9	7,3
47	2,8	3,7	11,7	20,0	76		1,6	1,7	5,9
48	1,6	2,9	3,9	9,5	77			1,5	2,7
49	0,8	0,8	0,9	2,3	78		0,6	0,6	3,2
50	2,4	1,7	1,3	2,7	81	1,2			
51	3,1	2,7	2,4	5,0	82	3,9	2,7	1,1	1,8
52	2,4	2,4	2,2	4,1	83	17,7	7,3	3,0	5,5
53	5,5	3,6	2,4	4,5	84	47,6	28,2	4,5	10,0
54	10,6	6,9	3,5	5,0	85	100,0	56,8	23,6	14,5
55	68,5	43,8	24,9	36,8	86	11,4	85,0	42,6	27,7
56	83,5	68,3	33,5	48,2	87	1,2	11,7	89,8	41,4
57	94,9	70,0	64,1	49,5	88	0,8	1,0	12,3	50,9
58	53,9	100,0	100,0	100,0	89			0,9	8,2
59	14,6	30,9	71,4	60,9	98	2,4	2,5		1,8
60	2,0	4,3	19,7	37,7	99		0,8		1,4
61	5,9	2,1	8,2	10,0	100	0,8	0,7		
62	2,0	5,9	2,2	4,5	101	3,5	0,9	0,6	1,4
63	0,8	1,7	0,9	2,3	102	0,8	1,7	1,3	3,6
64	0,8	0,9	0,9	1,4	103	2,4	0,9	1,5	6,8
65	1,2	0,8	0,6	1,4	104	0,8	2,1	0,9	10,0
66	3,9	2,1	0,9	1,4	105			1,7	1,8
67	9,8	5,0	2,2	3,2	106				1,4

Tableau III-8. Spectres de masse des cyclopentane-diols-1,2-trans deutériés (70 eV).

m/e	III	IV	V	VI
42				1,2
43				2,7
44	2,3			2,8
45	2,3			1,7
46	2,3			0,8
54	0,5			
55	3,6	7,3		1,5
56	6,6	12,8	2,5	4,5
57	10,5	14,7	4,2	7,3
58	2,3	16,5	5,0	11,7
59	0,5	4,6	5,0	9,8
60				8,2
61				1,5
62	1,3			
66	0,5			
67	6,1	1,8		
68	1,0	4,6	3,3	0,9
69	10,2	3,7	2,5	2,3
70	3,6	11,0	1,7	2,8
71	0,8	2,8	8,3	5,0
72	0,8	1,8	2,5	6,0
73	4,8	1,8		2,1
74	0,8	4,6		1,7
75	0,8			1,7
76				1,5
80	0,5			
81	0,5			
82	2,8	1,8		
83	8,4	5,5	1,7	1,5
84	9,9	12,8	3,3	3,7
85	100,0	38,5	6,7	8,0
86	10,5	100,0	13,3	24,7
87	1,0	8,3	100,0	61,8
88	0,5	1,8	11,7	100,0
89				11,6
90				0,7
98	6,1	4,6	3,3	2,7
99	1,3	0,9		0,9
100	1,0	0,9		
101	1,8	0,9		
102		1,8		0,5
103	3,6	0,9		0,5
104	1,0	3,7		0,9
105			3,3	1,7
106			4,2	3,5
107				0,2

Tableau III-9. Spectres de masse des cyclopentane-diols-1,2-trans deutériés (12 eV).

m_1	102	84	84	84	84	84
m_2	84	83	69	66	56	55
m_{mes}^*	69,2	82,0	56,7	51,9	37,3	36,1
m_{calc}^*	69,18	82,01	56,68	51,85	37,33	36,01
m_1	84	84	83	83	56	
m_2	54	43	57	54	41	
m_{mes}^*	34,8	22,1	39,2	35,1	30,1	
m_{calc}^*	34,71	22,01	39,14	35,13	30,02	

Tableau III-10. Transitions métastables chez le cyclopentane-diols-1,2-trans.

observation analogue avait déjà été faite avec les spectres de masse des cyclohexane-diols-1,2 /9, 58/.

L'existence de trois mécanismes pour la transition m/e 102 $\rightarrow$ m/e 84 permet d'envisager plusieurs structures pour l'ion $(M - H_2O)^{+}$: formation d'un époxyde lors de l'élimination entre les hydroxyles, formation d'une liaison C(1) - C(4) dans le cas de l'élimination 1 - 4, quoiqu'il soit probable qu'on ait une ouverture du cycle à 5 carbones lors de cette fragmentation, hypothèse qui est renforcée par le fait qu'on observe, pour cette réaction, peu de différences entre les spectres des dérivés "cis" et "trans". A l'aide du spectre du dérivé VII, en faisant les corrections nécessaires pour tenir compte de l'élimination d'un atome H de l'ion $(M - H_2O)^{+}$, on peut calculer la participation de chacun des trois mécanismes à l'expulsion de cette molécule d'eau :

- (a) élimination entre deux OH : 30 % ;
- (b) élimination entre un OH et un H fixé sur C(4) : 65 % ;
- (c) élimination sans intervention des atomes H hydroxyliques : 5 %.

2) Ions de masse m/e 66 à m/e 74.

En plus des ions provenant directement de la fragmentation de l'ion moléculaire par expulsion de $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ (m/e 71), de $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ (m/e 73) et de C_2H_4 (m/e 74), on observe dans cette région des signaux qui proviennent de la décomposition de l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$. Ce dernier perd non seulement un radical méthyle pour former un ion de masse m/e 69, mais aussi $\text{OH}^\cdot$ et H_2O (ions m/e 67 et m/e 66).

La perte de la première molécule d'eau étant un phénomène complexe avec intervention d'au moins trois mécanismes, on pouvait également s'attendre à la superposition de plusieurs mécanismes pour l'expulsion aussi bien du radical méthyle que de H_2O à partir de l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$. Les résultats obtenus avec les diols deutériés montrent qu'il n'est en effet pas possible de déterminer d'où proviennent les atomes d'hydrogène participant à ces deux fragmentations ($\text{m/e } 84 \longrightarrow \text{m/e } 69$ et $\text{m/e } 84 \longrightarrow \text{m/e } 66$). En revanche, les changements de masse que subit l'ion m/e 67 du diol I observés dans les spectres des diols III à VII sont en accord avec une élimination du groupe hydroxyle restant, sans réarrangement préalable des atomes H. Ceci est confirmé par les changements de masse observés pour le diol VII. En effet, alors que les diols III à VI éliminent tous un fragment de 17 ua à partir de l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$, une telle élimination ne se produit pas avec le diol VII.

La perte d'un radical méthyle par l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$ s'accompagne de la présence d'un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 56,7$. Cette élimination est probablement précédée de plusieurs transferts d'hydrogène. Dans le cas du diol III l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$ élimine $\text{CH}_3^\cdot$ et $\text{CH}_2\text{D}^\cdot$. Avec les diols IV, V et VI on observe en plus de l'élimination de ces deux radicaux l'expulsion de $\text{CHD}_2^\cdot$, et même $\text{CD}_3^\cdot$ pour le diol VI. Quant au diol VII, l'ion $(\text{M} - \text{HDO})^{+\cdot}$ perd $\text{CH}_3^\cdot$ ou $\text{CH}_2\text{D}^\cdot$. La plupart de ces fragmentations sont confirmées par des pics métastables (tableau III-11). Les atomes d'hydrogène éliminés avec le groupe méthyle ont donc des origines diverses ; ils proviennent aussi bien

des atomes de carbone 1 à 5 (perte de CD_3^+ , CHD_2^+ , CH_2D^+ et CH_3^+ de VI) que des groupes OH (perte de CH_2D^+ pour VII).

		Fragment neutre perdu :			
		CH_3^+	CH_2D^+	CHD_3^+	CD_3^+
Diol	m_1	m_2 m^*	m_2 m^*	m_2 m^*	m_2 m^*
I	84	69 56,7			
III	85	70 57,7	69 56,0		
IV	86	71 58,6	70 57,0	69 -	
V	87	72 59,6	71 57,9	70 56,3	69 -
VI	88	73 -	72 58,9	71 57,3	70 -

Tableau III-11. Elimination d'un groupe méthyle par l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+}$.

D'après les changements de masse que subit l'ion m/e 69 du diol I dans les spectres des diols III à VII, nous avons calculé avec le programme DISTRIB les abondances relatives qui devraient être observées pour ces ions dans l'hypothèse que les atomes H et D sont éliminés statistiquement de l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+}$ lors de la perte du groupe méthyle. La concordance entre les intensités calculées et celles qui furent observées dans les spectres à haute résolution des diols I, III à VI (tableau III-12) nous semble suffisante pour qu'on puisse affirmer que lors de l'expulsion du groupe méthyle les atomes H et D de l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+}$ sont équivalents. Cela s'explique facilement si l'on songe au fait qu'avant tout réarrangement cet ion doit posséder au moins trois structures, dans lesquelles les transferts d'hydrogène aussi bien que les modes de décomposition peuvent suivre des voies différentes. On sait d'autre part que les équilibres d'atomes d'hydrogène sont courantes en spectrométrie de masse ; en particulier, elles ont été mises en évidence chez le cyclohexanol /43/ et le cyclohexane-diol-1,2 /59/.

Diol	$(M-H_2O)^{+}$	Intensité relative de m/e :									
		69		70		71		72		73	
		obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc
I	84	100	100								
III	85	31	38	69	62						
IV	86	11	11	59	54	30	35				
V	87	0	2	33	27	55	54	12	18		
VI	88			1	7	44	43	47	43	8	7
VII	84										
	85	56	55	37	43	7	2				
	86										

Tableau III-12. Déplacements de masse de l'ion m/e 69.

La perte d'une deuxième molécule d'eau par l'ion $(M - H_2O)^{+}$ est également un phénomène compliqué. En effet, la distribution des pics correspondant à la perte de H_2O , HDO et D_2O dans les spectres des diols III à VI semble aussi en accord avec l'hypothèse de l'équivalence de tous les hydrogènes non hydroxyliques de l'ion $(M - H_2O)^{+}$. Cependant, l'abondance relative de l'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$ (m/e 66) dans le spectre du dérivé VII indique que l'élimination de la seconde molécule d'eau porte dans une large mesure sur l'atome d'hydrogène du groupe OH, avec une élimination statistique d'un des 7 autres atomes H de l'ion $C_5H_7OH^{+}$ (m/e 84).

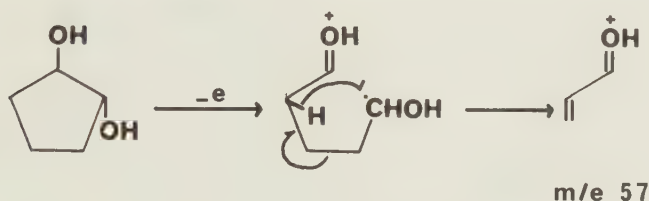
3) Ions de masse m/e 54 à m/e 60.

On trouve dans cette région des ions hydrocarbonés et des ions mono- et dioxygénés :

m/e 54			$C_4H_6^{+}$	(100 %)
55	$C_3H_3O^{+}$	(35 %)	$C_4H_7^{+}$	(65 %)
56	$C_3H_4O^{+}$	(46 %)	$C_4H_8^{+}$	(55 %)

57	$C_3H_5O^+$	(100 %)
58	$C_3H_6O^{+ \cdot}$	(100 %)
59	$C_3H_6O^+$	(100 %)
60	$C_2H_4O_2^{+ \cdot}$	(100 %)

L'ion $C_3H_5O^+$ (m/e 57) est caractéristique des alcools cycliques (voir fragmentation du cyclopentanol, p. 40). Les changements de masse que subit cet ion dans les spectres des composés marqués sont en accord avec le mécanisme de fragmentation suivant :



L'examen des pics métastables montre que l'ion m/e 57 est également formé par expulsion de C_2H_2 par l'ion m/e 83.

Les ions hydrocarbonés m/e 54, 55, 56 proviennent en revanche de la fragmentation de l'ion $(M - H_2O)^{+ \cdot}$, ainsi que l'indiquent les pics métastables correspondant à l'expulsion par ce dernier des fragments neutres CH_2O , $CHO^{\cdot}$ et CO .

On observe dans cette région du spectre un signal à m/e 60 donné par l'ion $C_2H_4O_2^{+ \cdot}$. Cet ion est formé directement à partir de l'ion moléculaire par rupture des liaisons C(1) - C(5) et C(2) - C(3) avec expulsion du fragment neutre C_3H_6 . Dans les spectres de III et de V la masse de cet ion est en effet déplacée à m/e 61 et dans les spectres de IV et VI à m/e 62.

3) Mécanisme de fragmentation et conclusions.

Dans la figure III-12 sont indiqués les modes de fragmentation mis en évidence par l'examen des pics métastables et des changements de masse observés dans les spectres des diols deutériés. Bien que

le cyclopentane-diol-1,2-trans soit une molécule simple, sa fragmentation par impact électronique est un phénomène compliqué. Par exemple il serait vain de vouloir attribuer une structure définie à la plupart des ions alors que l'on constate que l'ion $(M - H_2O)^+$, duquel proviennent de nombreux ions, est lui-même formé selon trois mécanismes, ce qui permet d'envisager pour lui plusieurs structures. Une complexité analogue avait déjà été observée avec les cyclohexane-diols-1,2 /9, 58/.

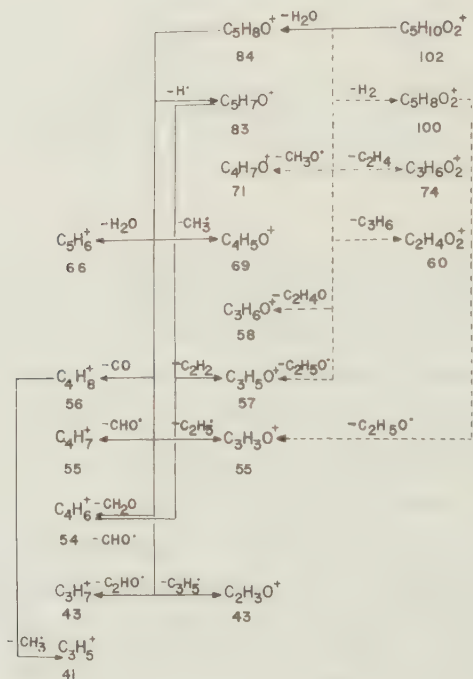
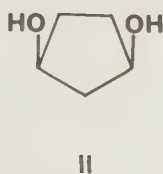
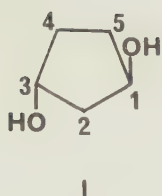
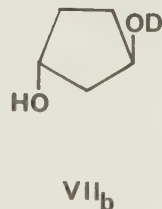
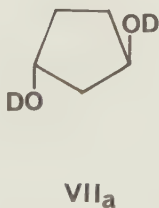
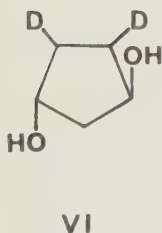
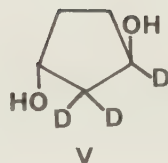
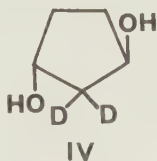
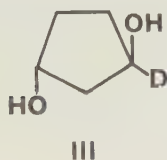


Figure III-12. Schéma de fragmentation du cyclopentane-diol-1,2-trans.

III. 3. 4. 3. Etude des CYCLOPENTANE-DIOLS-1,3,



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 4. 3. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

Les cyclopentène-1-ols-3-(D₁-3), -(D₂-4,4) et -(D₃-3,4,4), dont la préparation a été décrite plus haut (v. p. 42) ont été benzoylés, puis bromés par la N-bromosuccinimide selon Cocu & al. /54/. Les composés suivants ont ainsi été obtenus : benzyloxy-3-cyclopentènes-(D₁-3), -(D₂-4,4), -(D₃-3,4,4) et benzyloxy-3-bromo-5-cyclo-

pentènes-(D₁-3), -(D₂-4,4), -(D₃-3,4,4).

Il a été démontré /65/ que l'action du benzoate d'argent sur le benzoxy-3-bromo-5-cyclopentène conduit à la formation de deux composés, le dibenzyloxy-3,5-trans-cyclopentène (substitution allylique) et l'isomère -3,4-trans (substitution allylique avec migration de la double liaison). Ces deux substances ont été séparées par cristallisation fractionnée dans EtOH 95 %. Les benzyloxy-bromo-cyclopentènes deutériés ont ainsi fourni les dibenzyloxy-3,5-trans-cyclopentènes-(D₁-3), -(D₂-4,4), -(D₃-3,4,4) et les dibenzyloxy-3,4-trans-cyclopentènes-(D₁-4), -(D₂-5,5), -(D₃-4,5,5). Les structures des produits ont été confirmées par l'analyse de leur spectre RMN. Par débenzylation au moyen de MeONa dans MeOH selon /66/, et distillation, on a obtenu finalement les composés deutériés suivants : les cyclopentène-diols-3,5-trans-(D₁-3), -(D₂-4,4), -(D₃-3,4,4) ainsi que les cyclopentène-diols-3,4-trans-(D₁-4), -(D₂-5,5), -(D₃-4,5,5).

Les cyclopentène-diols-3,5-trans deutériés ci-dessus ont été mis en solution dans CH₃CO₂H 10 % et réduits à température ambiante selon /67/ par hydrogénation catalytique (PtO₂) à pression atmosphérique, ce qui nous a fourni les cyclopentane-diols-1,3-trans-(D₁-1) (III), -(D₂-2,2) (IV) et -(D₃-1,2,2) (V).

Dans des conditions analogues, la réduction du cyclopentène-diol-3,5-trans par D₂ en milieu CH₃CO₂D 10 % dans D₂O a fourni le cyclopentane-diol-1,3-trans-(D₂-4,5) (VI).

En introduisant directement dans le réservoir du spectromètre simultanément I et D₂O, nous avons obtenu le spectre de masse de VIIa (83 % d₂, 14 % d₁, 3 % d₀). A l'aide d'un autre spectre de VIIa plus pauvre en composé d₂, nous avons pu, à l'aide du programme EXTRAPOL, obtenir les spectres de VIIa pur (extrapolé à 100 % d₂) et de VIIb (extrapolé à 100 % d₁).

Composé	Nbre théorique de D/molécule	% d ₀ d ₁ d ₂ d ₃ d ₄				
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
III	1	1	99			
IV	2		5	87	8	
V	3			5	87	8
VI	2			90	10	

Tableau III-13. Composition isotopique des cyclopentane-diols-1,3-trans deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

source : 200 °

réservoir : 100 °

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 200 °

introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 4. 3. 2. Discussion des résultats.

Les spectres de masse du cyclopentane-diol-1,3-trans à 70 eV et à 12 eV sont représentés dans les figures III-13 et III-14 respectivement, tandis que les spectres des composés deutériés sont donnés dans les tableaux III-14 et III-15.

Les spectres des stéréoisomères I et II ne diffèrent que très peu. L'ion $(M - H_2O)^{+}$, qui devrait être plus facilement formé chez l'isomère "cis" (II), car on sait qu'une disposition "cis" des deux hydroxyles favorise l'élimination d'une molécule d'eau entre eux /18/, a la même importance chez les deux composés : la différence stéréo-

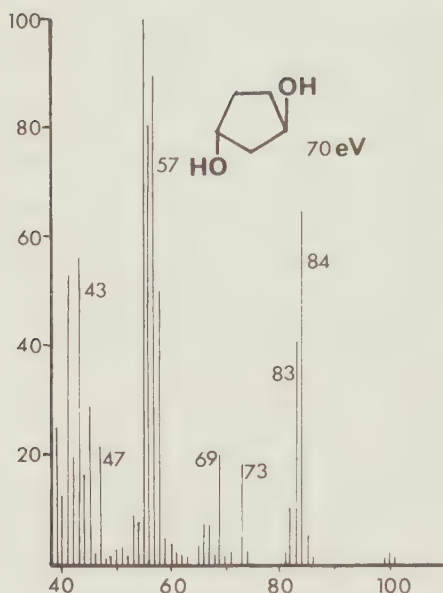


Fig. III-13. Spectre de masse du cyclopentane-di ol -1,3-trans (70 eV).

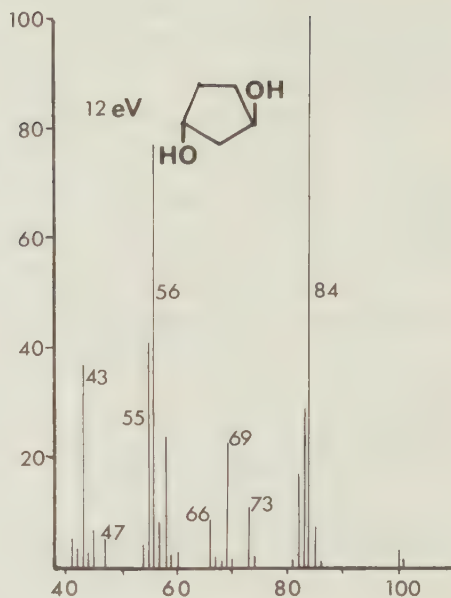


Fig. III-14. Spectre de masse du cyclopentane-di ol -1,3-trans (12 eV).

chimique est par conséquent sans doute détruite par rupture d'une liaison du cycle.

Les rares pics métastables que nous avons pu observer dans les spectres de I sont peu intenses ; les déplacements qu'ils subissent chez les substances marquées ne sont pas nets et leur identification par conséquent hasardeuse. Nous n'avons retenu que les transitions métastables données dans le tableau III-16.

1) Région de l'ion moléculaire et perte de la première molécule d'eau.

L'ion moléculaire est absent ; il subit des pertes d'atomes H pour donner de faibles ions à $(M - 1)^+$, $(M - 2)^+$ et $(M - 3)^+$.

m/e	III	IV	V	VI	VIIa	m/e	III	IV	V	VI	VIIa
39	14,4	9,9	7,7	8,0	31,6	68	5,8	6,9	4,7	6,5	1,9
40	14,0	13,6	14,4	14,2	19,3	69	6,8	14,1	7,3	11,1	19,5
41	30,1	16,3	16,2	17,1	53,5	70	16,0	8,8	14,7	15,5	3,4
42	33,1	21,1	22,9	46,0	36,6	71	2,1	6,1	10,4	11,1	
43	40,7	26,3	30,7	73,9	69,4	72	1,3	1,5	5,1	2,1	1,4
44	23,7	20,8	29,5	45,5	24,0	73	2,6	2,0	2,2	19,6	
45	20,2	20,8	25,5	40,3	19,7	74	17,1	8,6	1,4	5,2	
46	16,5	9,2	13,5	9,8	14,0	75	2,2	1,4	9,8	1,3	22,4
47	12,2	28,0	22,2	25,8	21,9	76		1,4	2,2		1,7
48	11,2		20,3	4,1		77			1,2		
49	1,2	1,0	1,5	0,5	34,5	81	1,0				1,5
50	1,8	1,5	1,0	0,5	2,9	82	2,4	1,7	1,1	0,5	9,5
51	2,2	1,9	1,5	1,0	3,7	83	12,8	4,9	3,0	1,6	26,2
52	1,8	1,9	1,7	1,0	1,8	84	39,5	9,3	5,2	16,3	71,6
53	4,3	2,3	1,8	1,3	8,1	85	64,9	23,9	14,4	46,0	33,6
54	5,4	4,0	2,8	3,6	9,2	86	5,1	51,6	29,2	83,0	2,4
55	44,1	17,4	16,1	32,6	93,2	87	1,0	6,8	51,0	16,0	
56	82,0	31,2	22,6	66,7	84,8	88		1,4	11,8	3,1	
57	100,0	100,0	81,5	97,2	33,9	89		0,9	2,1	0,5	
58	66,4	76,4	100,0	100,0	100,0	90			0,6		
59	28,1	8,7	70,7	78,8	65,8	100	1,0				3,0
60	5,6	4,3	16,1	56,8	7,8	101	1,0	0,9			
61	1,6	2,0	3,4	14,5	2,5	102	0,5	2,8	1,0	0,8	
62	1,0	1,0	1,2	2,6	4,5	103		1,9	1,5	1,0	
63	1,0	1,1	0,7	0,5	1,1	104		1,1	1,1		
64	1,0	1,1	0,7			105		0,9	0,7		
65	1,3	1,1	0,7		2,9	106			0,6		
66	3,4	1,8	0,9	1,3	7,3	107			0,6		
67	6,9	4,1	2,0	4,1	6,1						

Tableau III-14. Spectres de masse des cyclopentane-diols-1,3-trans deutériés (70 eV).

m/e	III	IV	V	VI	VIIa
41	2,5	1,8	0,9	1,0	2,8
42	3,6	3,9	2,7	5,9	3,2
43	27,2	9,1	6,5	21,0	40,3
44	12,3	16,6	18,2	23,8	4,8
45	4,2	10,0	16,8	13,6	2,2
46	3,6	1,7	2,7	2,1	2,0
47	2,5	8,2	4,9	5,8	3,9
48	2,5		5,1	0,9	0,6
49					4,3
54	1,4				3,6
55	17,7	11,0	9,0	15,7	32,0
56	41,5	20,6	14,8	42,6	52,5
57	53,8	29,4	31,2	48,9	21,7
58	14,9	72,6	45,2	58,7	11,1
59	12,3	3,1	65,2	17,3	20,2
60	3,4	2,8	11,3	25,9	3,9
61		1,7	2,2	7,2	1,1
62			0,8	1,2	2,2
66	1,4	0,5			8,5
67	7,0	5,1	1,0	2,1	1,6
68	1,7	5,4	5,8	3,5	0,8
69	7,6	9,2	5,9	5,6	22,7
70	18,8	9,9	12,8	15,4	3,2
71	2,2	6,5	13,2	10,7	
72		1,7	6,2	1,4	
73	1,7	2,2	2,2	11,5	
74	9,8	7,3	1,3	3,5	
75	2,0	1,3	7,1	1,0	11,6
76		1,3	1,4		0,9
77			1,1		
81					0,6
82	3,6	2,9	1,4		20,0
83	13,2	10,2	5,1	1,6	23,0
84	36,2	10,5	9,2	14,0	100,0
85	100,0	24,8	16,1	39,8	50,3
86	7,6	100,0	39,2	100,0	5,1
87	1,1	10,1	100,0	19,6	
88		2,4	21,0	4,5	
89		1,0	3,4	1,6	
90				0,7	
100	1,1				
101	1,7	1,8	0,6		6,5
102		5,8	2,0	1,6	1,8
103		3,6	2,8	1,6	0,9
104		1,7	2,0	0,7	
105		1,7	1,3		
106		0,8	1,4		
107			0,9		

Tableau III-15. Spectres de masse des cyclopentane-diols-1,3-trans deutériés (12 eV).

m_1	84	84	41
m_2	83	69	39
m_{mes}^*	82,0	56,7	37,2
m_{calc}^*	82,01	56,68	37,10

Tableau III-16. Transitions métastables chez le cyclopentane-diol-1,3-trans.

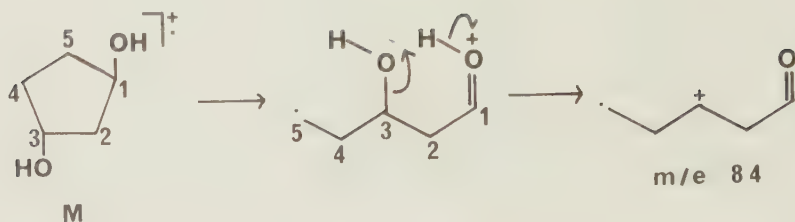
La perte de la première molécule d'eau donne l'ion m/e 84, qui fournit le pic de base à 12 eV ; cette réaction est encore importante à 70 eV. Des déshydrogénations de m/e 84 forment les ions m/e 83 et m/e 82. La transition m/e 84 $\rightarrow$ m/e 83 en particulier est confirmée par un pic métastable. L'ion $(M - 18)^{+ \cdot}$ se déplace complètement, à 12 et 70 eV, dans les spectres des substances III à V : les atomes d'hydrogène de C(1) (respectivement C(3)) et C(2) ne prennent donc pas part à cette élimination. Au contraire, le déplacement est partiel pour VI et VIIa (déplacement de $(M - 19)^{+ \cdot}$) : VIIa n'éliminant absolument pas H_2O (déplacement complet de m/e 85 de I à m/e 86 dans VIIa), nous pouvons affirmer qu'il n'y a chez les cyclopentane-diols-1,3 que 2 éliminations concurrentes :

- (a) élimination entre hydroxyles ;
- (b) élimination entre un hydroxyle et un atome H de C(4).

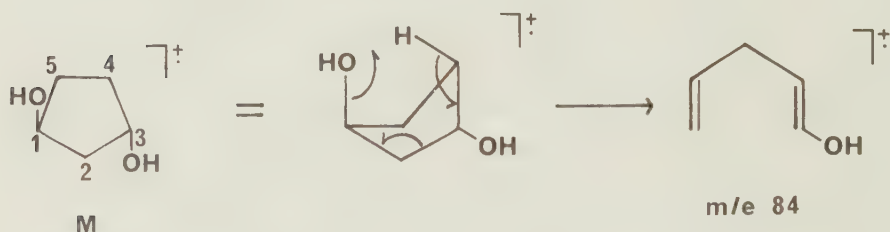
En considérant l'importance relative de l'ion $(M - 18)^{+ \cdot}$ ($(M - 19)^{+ \cdot}$ pour VIIa) dans la région considérée, nous avons pu calculer par la méthode des moindres carrés l'importance de chaque mécanisme. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-17.

On remarquera l'importance constante de chaque mécanisme à basse ou haute énergie des électrons. Ces deux seuls mécanismes expliquent bien les déplacements de masse observés ; on peut les rationaliser de la façon suivante :

mécanisme (a) :



mécanisme (b) :



On remarquera que chacune des deux éliminations (a) ou (b) peut s'expliquer par un intermédiaire cyclique.

L'atome d'hydrogène perdu par l'ion $(M - H_2O)^{+}$ a également plusieurs origines : les déplacements de masse de l'ion m/e 83 dans les spectres de III à VI montrent que l'atome H éliminé doit surtout provenir des positions 4 et 5. Les autres positions sont cependant également concernées, car on trouve dans les spectres de tous les composés deutériés un pic métastable correspondant à la transition $(M - H_2O)^{+} \longrightarrow (M - H_2O - D)^{+}$. Il est probable qu'il y ait une équilibration des atomes d'hydrogène du cycle cyclopentanique avant cette réaction.

			$\% \Sigma$ 81 $\rightarrow$ 90		Contribution à (M-H ₂ O) ⁺ · (%)	
			(a)	(b)	Σ	(a) (b)
12 eV			43,3	22,6	65,9	65,7 34,3
70 eV			35,6	18,9	54,5	65,3 34,7

Diol	(M - 18) ⁺ ·*	Poids des mécanismes		$\% \Sigma$ 81 $\rightarrow$ 90 **			
				12 eV		70 eV	
		(a)	(b)	Mes	Calc	Mes	Calc
I	84	1	1	67,1	65,9	53,0	54,5
III	85	1	1	64,0	65,9	52,3	54,5
IV	86	1	1	64,4	65,9	52,8	54,5
VI	86	1	0,5	56,9	54,6	50,4	45,1
VIIa	85	0	1	23,7	22,6	21,6	18,9
VIIb	85	0	0,5	12,5	11,3	9,8	9,5
				$\bar{\Delta} = 1,6$ $\sigma = 1,7$		$\bar{\Delta} = 2,7$ $\sigma = 3,0$	

* (M - 19)⁺· pour VIIa

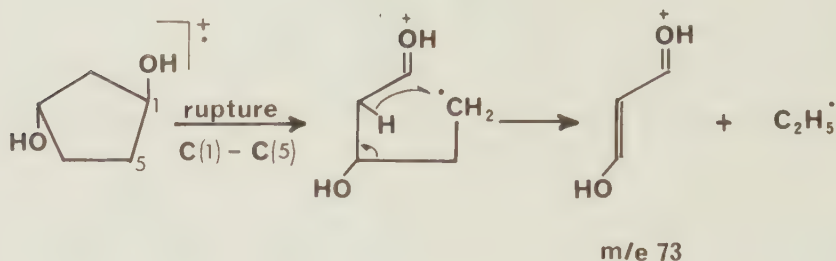
** Les valeurs concernant VIIb n'ont pas été utilisées pour les calculs, mais sont données ici à titre indicatif.

Tableau III-17. Élimination de la première molécule d'eau.

2) Formation de m/e 73.

Certains auteurs ont pu montrer /9, 12/ que l'ion m/e 73 (C₃H₅O₂⁺) ne se forme chez les diols cycliques que dans les composés ayant les deux hydroxyles en position 1 - 3. Alors qu'on ne détectait dans les spectres des cyclopentane-diols-1,2 (v. p. 62) aucun signal important à m/e 73, on trouve effectivement cet ion dans les spectres des cyclopentane-diols-1,3. Les déplacements de masse que subit cet ion chez les composés marqués sont extrêmement nets : pas de

déplacement pour VI, déplacement total à m/e 74 pour III, IV et VIIb, à m/e 75 pour V et VIIa. Ils sont tout à fait conformes au mécanisme suivant :



3) Perte de $\text{CH}_3^\bullet$ par l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+\bullet}$.

Un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 56,7$ indique que l'ion m/e 69 provient de m/e 84 par perte du radical méthyle ($m_{\text{calc}}^* = 56,68$).

L'examen des spectres enregistrés en haute résolution permet d'étudier sans ambiguïté les déplacements de masse de cet ion dans les spectres des composés marqués. La répartition observée chez les dérivés III à V est proche d'une équilibration complète des 8 atomes d'hydrogène de l'ion m/e 84 avant la perte de $\text{CH}_3^\bullet$. Nous avons pu mettre en évidence un phénomène analogue dans la fragmentation des cyclopenténols (v. p. 49) et du cyclopentane-diol-1,2-trans (v. p. 66). Cependant, les pics à m/e 70 dans le spectre de III et à m/e 69 dans le spectre de IV sont plus importants que ne le prévoit une équilibration complète des atomes d'hydrogène de l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+\bullet}$ et doivent provenir d'une fragmentation spécifique, avec élimination sélective du groupe $\text{H}_2\text{C}(2)$ et d'un atome H provenant d'une autre position.

A l'aide de nos programmes REPART et MTCARLO, nous avons calculé les contributions des deux mécanismes (a) et (b) à la formation de m/e 69 :

(a) - Élimination après équilibration totale des 8 atomes H de $(M -$

$$\text{H}_2\text{O})^{+\cdot} = 83 \% ;$$

(b)- Elimination spécifique = 17 % .

Nos programmes n'ont utilisé, pour calculer les pourcentages d'éliminations, que les données de III, IV et V. On trouvera dans le tableau III-18 une comparaison entre les intensités mesurées et les intensités calculées. Les valeurs concernant les substances VI et VIIa sont données à titre indicatif ; pour les intensités calculées concernant ces deux substances, il a été tenu compte, pour les ions précurseurs de m/e 69, des 2 mécanismes de déshydratation proposés plus haut ; en outre, en considérant la grande importance de m/e 69 chez VIIa, nous avons fait l'hypothèse que l'atome d'hydrogène éliminé avec le groupe $\text{H}_2\text{C}(2)$ était l'hydrogène hydroxylique.

Diol	m/e 69		m/e 70		m/e 71		m/e 72	
	Mes	Calc	Mes	Calc	Mes	Calc	Mes	Calc
III	28,6	31,1	71,4	68,9				
IV	30,8	25,9	49,1	44,5	20,1	29,6		
V	8,9	1,5	29,3	39,2	42,9	44,5	18,9	14,9
VI	12,0	11,4	58,6	53,7	29,4	34,9		
VIIa	90,0	88,8	10,0	11,2				

Tableau III-18. Formation de m/e 69 chez les cyclopentane-diols-1,3-trans.

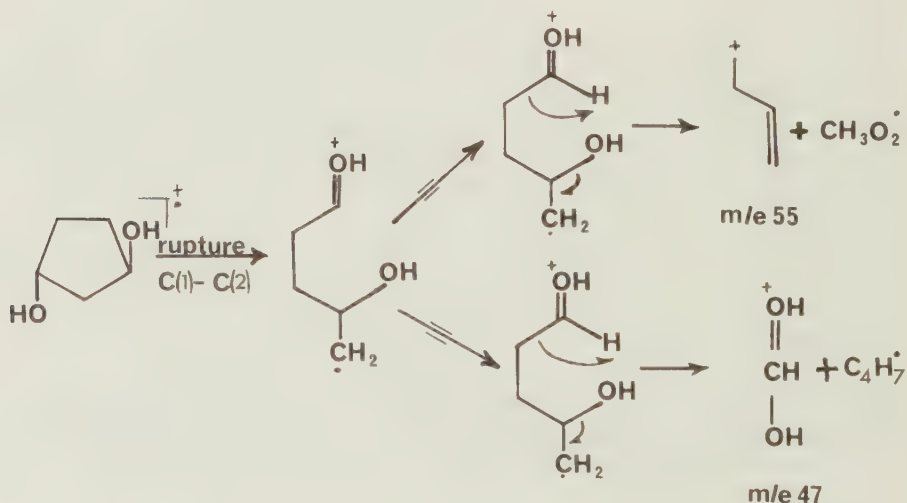
4) Région m/e 55 à m/e 60 et ion m/e 47.

Alors que les ions m/e 57 et 58 sont constitués exclusivement par les fragments $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^{+\cdot}$ et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{+\cdot}$ respectivement, la haute résolution montre aux masses m/e 55 et 56 la présence de doublets :

m/e 55	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^{+\cdot}$	(43 %)	$\text{C}_4\text{H}_7^{+\cdot}$	(57 %)
56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^{+\cdot}$	(36 %)	$\text{C}_4\text{H}_8^{+\cdot}$	(64 %)

Les pics correspondant aux ions oxygénés sont d'intensités voisines et il est difficile d'étudier leurs déplacements de masse chez les composés marqués. Les mécanismes suivants paraissent toutefois prépondérants : l'ion m/e 58 contient le squelette $C(4)-C(5)-C(1)-OH$; il est formé par ruptures simples des liaisons $C(1)-C(2)$ et $C(3)-C(4)$. De façon analogue, des transferts successifs sur le fragment neutre éliminé d'un atome d'hydrogène de la position 5, de la position 1, et finalement de l'atome d'hydrogène hydroxylique, fourniront respectivement les ions m/e 57, 56 et 55.

Chez les ions hydrocarbonés, la formation de $C_4H_7^+$ (m/e 55) paraît associée à celle de m/e 47 :



La formation de m/e 56 ($C_4H_8^+$) semble analogue à celle de $C_4H_7^+$, avec en plus transfert d'un atome d'hydrogène hydroxylique sur le fragment chargé.

Des études des cyclohexane-diols /9, 12/ avaient montré que l'ion m/e 47, de formule $CH_3O_2^+$, était formé après réarrangement d'un groupe OH. Les déplacements que nous avons observés dans les spectres de masse des composés marqués sont entièrement en accord avec le mécanisme proposé ci-dessus ; alors que cet ion n'est pas

déplacé dans les spectres de IV et VI, il est déplacé à 50 % à m/e 48 dans les spectres de III et V, il est entièrement déplacé à m/e 48 chez VIIb et à m/e 49 chez VIIa.

5) Région m/e 40 à m/e 45.

Ce groupe d'ions, important surtout à 70 eV, se caractérise surtout par l'ion m/e 43 ($C_2H_3O^+$), le seul qui soit encore abondant à 12 eV. Le signal dû à cet ion reste inchangé dans le spectre du composé VIIa, mais subit des déplacements partiels dans les spectres de tous les autres composés deutériés : tous les atomes d'hydrogène du cycle participent donc à sa formation.

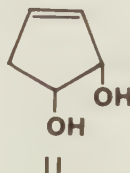
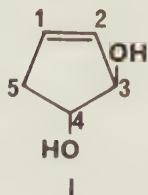
Une mesure exacte des déplacements que subit cet ion dans les spectres des composés marqués est compliquée par la présence de signaux d'intensité non négligeable à m/e 42 et m/e 44. Toutefois, si l'on tient compte des déplacements (hypothétiques) de ces deux ions, on obtient une distribution proche de celle qui correspondrait à la formation de l'ion $C_2H_3O^+$ à partir d'un ion où les 8 atomes d'hydrogène du cycle cyclopentanique seraient complètement équivalents. Cet ion précurseur pourrait être l'ion m/e 84 $C_5H_8O^{++}$, formé à partir de l'ion moléculaire par perte d'eau entre les deux hydroxyles : nous avons pu mettre en évidence que l'équilibration des atomes d'hydrogène dans cet ion était responsable des distributions observées chez les ions $(M - H_2O - H')^+$, à m/e 83, et $(M - H_2O - CH_3')^+$, à m/e 69.

6) Conclusions.

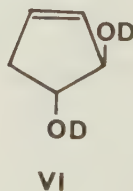
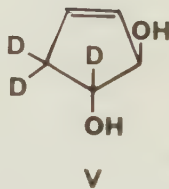
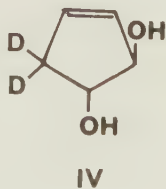
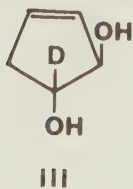
Les spectres de masse à 70 eV des cyclopentane-diols-1,3 ne diffèrent de façon significative de ceux des diols-1,2 (v. p. 62) que par la présence des deux ions caractéristiques m/e 47 ($CO_2H_3^+$) et 73 ($C_3H_5O_2^+$), présents seulement dans les spectres des diols non vicinaux I et II. Les spectres de masse sont cependant très différents

à 12 eV, comme doivent l'être les mécanismes de fragmentation : nous avons retenu 11 transitions métastables pour les diols-1,2 (v. p. 65), contre seulement 3 pour les diols-1,3.

III. 3. 4. 4. Etude des CYCLOPENTENE-DIOLS-3,4.



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 4. 4. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

La synthèse des cyclopentène-diols-3,4-trans-(D₁-4) (III), -(D₂-5,5) (IV) et -(D₃-4,5,5) (V) a été décrite précédemment (v. p. 72).

Le spectre du composé VI a été obtenu de la façon usuelle, par introduction simultanée dans les réservoirs du spectromètre de D₂O et du diol non marqué I. Un spectre à 100 % de dérivé d₂ VI a pu

être calculé à l'aide de deux spectres différemment marqués.

Composé	Nbre théorique de D/molécule	%				
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
III	1	1	99			
IV	2		5	87	8	
V	3			5	87	8

Tableau III-19. Composition isotopique des cyclopentène-diols-3,4-trans deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

source : 260 °

réservoir : 100 °

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 180 °

introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 4. 4. 2. Discussion des résultats.

Les spectres du cyclopentène-diol-3,4-trans à 70 eV et à 12 eV sont représentés sur les figures III-15 et III-16 respectivement, tandis que les spectres des composés deutériés sont donnés dans les tableaux III-21 et III-22.

Les transitions métastables que nous avons pu identifier sont données dans le tableau III-20.

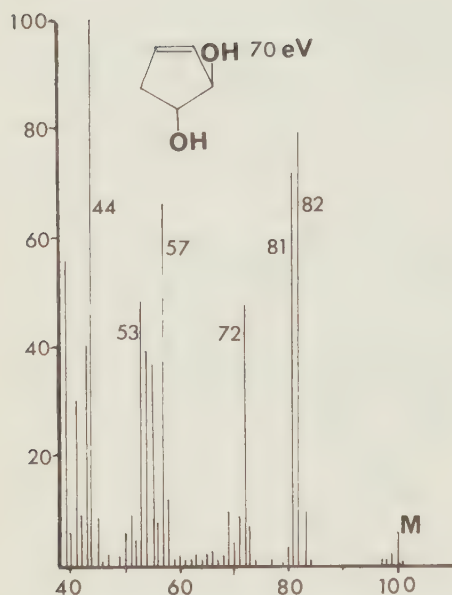


Fig. III-15. Spectre de masse du cyclopentène-diol-3,4-trans (70 eV).

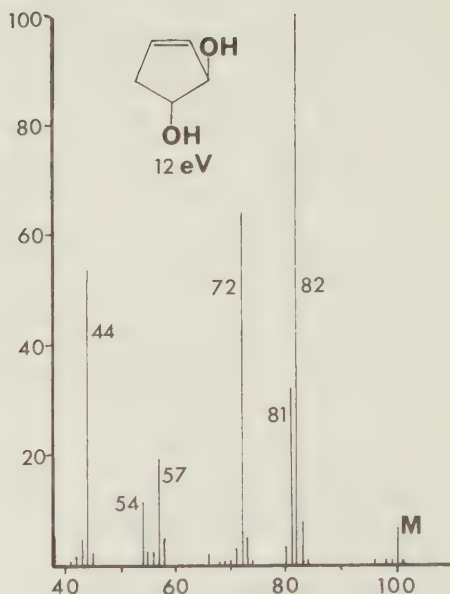


Fig. III-16. Spectre de masse du cyclopentène-diol-3,4-trans (12 eV).

m_1	54	83	41	43	72	100	100	82
m_2	39	54	39	41	57	72	82	81
m_{mes}^*	28,1	35,1	37,1	39,1	45,1	51,9	67,3	80,0
m_{calc}^*	28,17	35,13	37,10	39,09	45,13	51,84	67,24	80,01

Tableau III-20. Transitions métastables chez le cyclopentène-diol-3,4-trans.

Les spectres de masse du cyclopentène-diol-3,4-cis (II) sont évidemment très semblables à ceux de l'isomère trans (I). Nous n'avons retenu à 70 eV que les différences reproductibles indiquées dans le tableau III-23.

m/e	III	IV	V	VI	m/e	III	IV	V	VI
39	57,4	26,2	17,4	50,6	68	3,3	5,6	3,6	1,7
40	40,5	51,9	45,6	21,5	69	12,6	2,8	6,3	1,3
41	31,2	30,2	42,1	9,1	70	8,5	6,7	6,7	7,4
42	26,8	25,8	23,2	24,4	71	11,9	13,2	12,0	6,0
43	46,9	35,4	35,6	30,6	72	11,3	9,5	7,4	5,9
44	76,8	100,0	39,8	40,8	73	67,5	12,7	8,7	7,4
45	96,1	90,6	100,0	100,0	74	8,8	68,9	13,7	51,2
46	9,7	36,5	70,1	22,0	75	1,4	11,4	57,9	7,6
47	3,0	7,2	27,0	4,5	76		1,8	13,7	0,6
48	2,9	0,9	5,9	1,3	77			2,0	1,5
49	2,8	1,7	2,0	4,9	78				0,6
50	8,8	4,9	3,5	7,1	79				0,9
51	12,1	7,4	7,4	10,2	80	1,4	1,6		3,9
52	10,0	9,1	8,2	6,7	81	17,6	4,1	2,0	66,8
53	27,9	10,2	9,9	39,2	82	93,8	39,3	8,7	61,2
54	58,1	26,3	13,7	51,5	83	100,0	88,9	55,5	46,9
55	76,3	68,7	45,1	33,8	84	14,0	88,8	78,5	17,9
56	40,3	63,3	54,5	27,3	85	2,4	16,0	81,3	2,0
57	66,1	74,1	88,7	11,6	86		2,3	19,7	
58	50,3	43,7	57,5	30,5	87			3,3	
59	16,4	31,3	30,1	54,1	88			0,7	
60	2,6	5,1	23,9	4,9	97	1,4	0,8		
61	3,5	2,1	6,3	2,7	98	2,6	2,2	1,3	0,8
62	2,4	2,1	2,6	3,2	99	2,8	2,2	1,3	
63	3,1	2,1	2,0	2,8	100	3,6	3,1	1,3	0,8
64	3,1	2,9	2,5	2,0	101	8,7	3,2	2,5	3,1
65	2,4	2,1	2,6	3,1	102	1,4	9,1	2,8	6,3
66	5,2	2,8	2,3	1,8	103		1,9	8,3	
67	7,1	3,8	3,0	1,2	104			2,8	

Tableau III-21. Spectres de masse des cyclopentène-diols-3,4-trans deutériés (70 eV).

m/e	III	IV	V	VI	m/e	III	IV	V	VI
39	0,9	0,8			72	4,7	3,9	1,8	2,2
40	0,9	1,1	1,2		73	70,6	5,5	5,3	6,3
41	0,6	1,1	1,2		74	4,9	88,9	10,3	100,0
42	1,3	1,1	1,0	1,2	75	0,6	13,7	81,1	5,2
43	12,3	2,2	2,5	2,4	76		1,1	18,7	
44	24,4	52,1	10,2	22,0	77			2,3	
45	45,8	41,7	58,9	64,9	80	0,6	1,0		3,7
46	2,4	17,6	38,3	10,0	81	9,3	2,3	1,3	35,4
47		2,0	11,0	1,0	82	45,8	22,4	5,2	83,8
48			1,5		83	100,0	64,0	33,8	86,3
54	2,7	1,1		7,4	84	8,3	100,0	69,1	30,7
55	19,5	4,1	1,7	6,1	85	1,2	13,1	100,0	2,8
56	6,2	23,2	7,7	3,7	86		1,2	20,5	0,5
57	19,6	20,6	33,8	3,9	87		0,6	2,3	
58	16,8	15,0	18,8	10,4	88			0,7	
59	8,3	11,1	11,2	19,0	96	0,9			
60	0,6	2,3	9,2	2,1	97	0,9	0,7		0,7
61		0,6	2,8		98		1,5		0,6
62			1,0	2,1	99	1,2	1,0	0,9	0,9
66					100	1,5	1,9	1,0	1,0
67	4,4	0,9			101	8,4	1,8	1,8	1,8
68	1,2	4,8	1,3	1,0	102	1,2	10,2	2,3	11,2
69	1,5	1,5	5,0	0,6	103		2,5	10,3	1,1
70	1,2	2,0	2,3	1,3	104			2,8	
71	5,6	2,1	2,5	1,3	105			0,7	

Tableau III-22. Spectres de masse des cyclopentène-diols-3,4-trans deutériés (12 eV).

m/e	Intensité relative (%) chez l'isomère :	
	cis (II)	trans (I)
53	63	49
54	56	40
81	85	72
82	100	79

Tableau III-23. Différences principales entre les spectres à 70 eV des cyclopentène-diols-3,4-cis et -trans.

1) Région de l'ion moléculaire et perte de la première molécule d'eau.

L'ion moléculaire, quoique peu intense, est cependant bien marqué et subit quelques déshydrogénations peu importantes. Sa déshydratation forme l'ion m/e 82 (pic de base à 12 eV) ; la transition m/e 100 $\rightarrow$ m/e 82 est confirmée par un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 67,3$ ($m_{\text{calc}}^* = 67,24$). On trouve chez tous les dérivés marqués des pics métastables correspondant à des pertes de DHO et H₂O à partir de M⁺, mais aucun pic métastable n'est observé pour la perte de D₂O à partir de l'ion moléculaire de VI, alors que cette dernière réaction est importante : cela permet d'affirmer que plusieurs réactions concurrentes forment cet ion (M - H₂O)⁺, et que l'élimination d'eau entre hydroxyles se fait à partir d'un ion moléculaire à décomposition rapide. Malgré la présence d'un ion (M - H₂O - H⁺)⁺ important à m/e 81, nous avons pu, en considérant l'intensité relative de l'ion (M - 18)⁺ * dans le groupe de pics m/e 81 - m/e = (M - 18)⁺ *, calculer par la méthode des moindres carrés l'importance de chacun des quatre mécanismes suivants :

(a)- Élimination entre hydroxyles ;

* (M - 19)⁺ pour VI

- (b)- Elimination entre un hydroxyle et un atome d'hydrogène de la position 4 ;
- (c)- Elimination entre un hydroxyle et un atome d'hydrogène de la position 5 ;
- (d)- Elimination(s) entre un hydroxyle et un atome d'hydrogène des positions 1, 2, ou 3.

$\% \Sigma 81 \rightarrow (M-H_2O)$						Contribution (%) à $(M - H_2O)^+$			
	(a)	(b)	(c)	(d)	Σ	(a)	(b)	(c)	(d)
12 eV	31,8	6,8	20,8	13,8	73,2	43,4	9,3	28,4	18,9
70 eV	24,5	3,8	11,8	10,5	50,6	48,4	7,5	23,3	20,8

Diol	$(M - 18)^+ *$	Poids des mécanismes				$\% \Sigma 81 \rightarrow (M-H_2O)$			
		(a)	(b)	(c)	(d)	12 eV		70 eV	
						Mes	Calc	Mes	Calc
I	82	1	1	1	1	75,3	73,2	51,2	50,6
III	83	1	0	1	1	64,2	66,4	46,2	46,8
IV	84	1	1	0	1	50,2	52,4	38,2	38,8
V	85	1	0	0	1	47,7	45,6	35,6	35,0
VI	83	0	1	1	1	41,4	41,4	26,1	26,1
						$\bar{\Delta} = 1,7$		$\bar{\Delta} = 0,5$	
						$\sigma = 1,9$		$\sigma = 0,5$	

* $(M - 19)^+$ pour VI

Tableau III-24. Elimination de la première molécule d'eau.

En considérant les résultats rassemblés dans le tableau III-24, on remarquera que les pourcentages de chaque élimination ne varient pas de façon significative lorsqu'on passe de 12 à 70 eV, alors que l'intensité de l'élimination globale augmente considérablement.

On a les valeurs moyennes suivantes :

(a) : 46 % (b) : 8 % (c) : 26 % (d) : 20 % .

Le modèle choisi s'adapte bien aux déplacements observés (v. tableau III-24), mais ne permet toutefois pas d'expliquer l'élimination ne faisant pas intervenir les hydroxyles : VI élimine environ 5 % de H_2O , réaction qui est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 69,2$ ($m_{calc}^* = 69,18$) correspondant à la transition $m/e\ 102 \rightarrow m/e\ 84$, et par une intensité de l'ion $(M - OD^+)^+$ ($m/e\ 84$) relativement plus grande que celle de l'ion $(M - OH^+)^+$ ($m/e\ 83$) dans I. Nous avons signalé chez les cyclopentane-diols-1,2 (v. p. 62) un cas semblable d'élimination d'eau ne faisant pas intervenir les atomes d'hydrogènes hydroxylques.

Bien que par rapport à $m/e\ 44$ (pic de base dans le spectre à 70 eV de I) l'ion $(M - H_2O)^{+*}$ soit plus intense chez II que chez I, le courant ionique transporté par l'ion $m/e\ 82$ est le même pour l'isomère "cis" (II) que pour l'isomère "trans" (I) ; par conséquent, un des processus primaires lors de l'ionisation de la molécule doit être une ouverture de la liaison C(3)-C(4). Nous avons mis en évidence le même phénomène dans la fragmentation des cyclopentane-diols-1,2 (v. p. 65).

L'ion $m/e\ 82$ est accompagné d'une part par un important ion $m/e\ 81$ $(M - H_2O - H^+)^+$ et par un faible ion $(M - OH^+)^+$ ($m/e\ 83$). Pour ce dernier ion, des déplacements réguliers dans les spectres des substances deutériées indiquent clairement qu'un groupe OH est éliminé sans échanges préalables d'atomes d'hydrogène.

La déshydrogénation de l'ion $(M - H_2O)^{+*}$ forme le très important pic $m/e\ 81$, comme l'indique un pic métastable à $m_{mes}^* = 80,0$ ($m_{calc}^* = 80,01$). Cette réaction est beaucoup plus prononcée à 70 eV qu'à 12 eV, mais l'examen des déplacements de cet ion $m/e\ 81$ permet d'affirmer que le mécanisme de cette déshydrogénation reste le même à basse ou à haute énergie des électrons ionisants. Malheureusement, comme on ne peut pas différencier les ions résultants de réactions telles que $((M - H_2O)^{+*} - D^+)$ et $((M - DHO)^{+*} - H^+)$, il est difficile de donner une origine déterminée à l'hydrogène éliminé :

la présence dans les spectres de tous les composés marqués de pics métastables correspondant à la transition $(M - H_2O)^{+\bullet} \longrightarrow (M - H_2O - D)^{+\bullet}$ permet d'affirmer que chaque atome d'hydrogène cyclique ou hydroxylrique peut être éliminé, mais vu la complication même de la réaction de déshydratation de l'ion moléculaire fournissant l'ion précurseur m/e 82, on ne peut montrer si nous avons ou non une équilibration des atomes d'hydrogène de l'ion $(M - H_2O)^{+\bullet}$.

2) Autres régions du spectre.

La haute résolution montre que l'ion m/e 72 est formé uniquement par la particule $C_4H_8O^{+\bullet}$. Les déplacements dans les spectres des composés marqués sont conformes à une perte de CO par l'ion moléculaire. On trouve en outre partout un pic métastable correspondant à la transition $M^{+\bullet} \longrightarrow (M - CO)^{+\bullet}$.

La région m/e 50 à m/e 60 comprend plusieurs ions importants, dont l'ion m/e 57, caractéristique des alcools cycliques. La haute résolution montre que la plupart de ces pics sont constitués de doublets :

m/e 53	C_3HO^{+}	(8 %)	$C_4H_5^{+}$	(92 %)
54	$C_3H_2O^{+\bullet}$	(8 %)	$C_4H_6^{+\bullet}$	(92 %)
55	$C_3H_3O^{+}$	(64 %)	$C_4H_7^{+}$	(36 %)
56	$C_3H_4O^{+\bullet}$	(85 %)	$C_4H_8^{+\bullet}$	(15 %)
57	$C_3H_5O^{+}$	(100 %)		
58	$C_3H_6O^{+\bullet}$	(55 %)	$C_2H_2O_2^{+\bullet}$	(45 %)

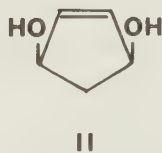
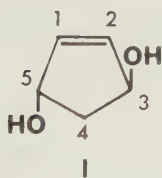
Les déplacements de masse des ions hydrocarbonés dans les spectres des composés marqués ne sont pas suffisamment nets pour qu'on puisse proposer un mécanisme de formation. Seul l'ion m/e 54 garde de l'importance dans le spectre à 12 eV.

Parmi les ions oxygénés, m/e 57 est important : on trouve dans le spectre de I un pic métastable correspondant à la perte d'un radical $CH_3^{\bullet}$ par l'ion m/e 72, tandis qu'on observe chez tous les

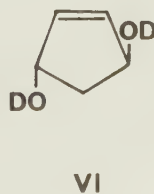
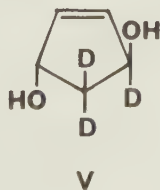
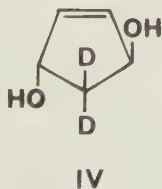
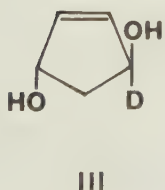
composés deutériés III à VI des pics métastables signalant la perte de CH_2D^+ par l'ion $(\text{M} - \text{CO})^{+}$: les atomes H des positions 3, 4 et du groupe hydroxyle participent donc à l'élimination de ce groupe méthyle. Le mécanisme de formation de cet ion est par conséquent compliqué ; des interférences avec d'autres ions oxygénés de cette région ne permettent pas une analyse plus détaillée de cette région du spectre.

L'ion m/e 44 est constitué pour 94 % par l'ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{+}$. Le mécanisme de formation de cet ion est également compliqué, car dans aucune substance marquée le déplacement n'est complet, et on trouve une participation de toutes les positions deutériées : le groupe $\text{H}-\text{C}(4)-\text{OH}$ paraît intervenir pour une large part dans la composition de cet ion (spectre de III), mais la participation des atomes d'hydrogène de la position 5 est également importante (spectres de IV et V).

III. 3, 4, 5. Etude des CYCLOPENTENE-DIOLS-3,5.



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 4. 5. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèses des composés deutériés.

La préparation des cyclopentène-diols-3,5-trans-(D₁-3) (III), -(D₂-4,4) (IV) et -(D₃-3,4,4) (V) a été décrite précédemment (v. p. 72).

Le spectre de masse du diol VI a été obtenu après introduction simultanée, dans les réservoirs du spectromètre, du diol non marqué I et de D₂O. Le déplacement total à m/e 74 de l'ion (M - CO)⁺ nous a permis de constater que l'échange était complet.

La composition isotopique des cyclopentène-diols-3,5-trans deutériés III, IV et V est indiquée dans le tableau III-25.

Composé	Nbre théorique de D/molécule	%				
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
III	1	1	99			
IV	2		5	87	8	
V	3			5	87	8

Tableau III-25. Composition isotopique des cyclopentène-diols-3,5-trans deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

source : 200 °

réservoir : 100 °

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 180 °

Introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 4. 5. 2. Discussion des résultats.

Les spectres de masse du composé I , à 70 eV et à 12 eV, sont donnés dans les figures III-17 et III-18 respectivement. Ceux des composés deutériés sont rassemblés dans les tableaux III-26 et III-27.

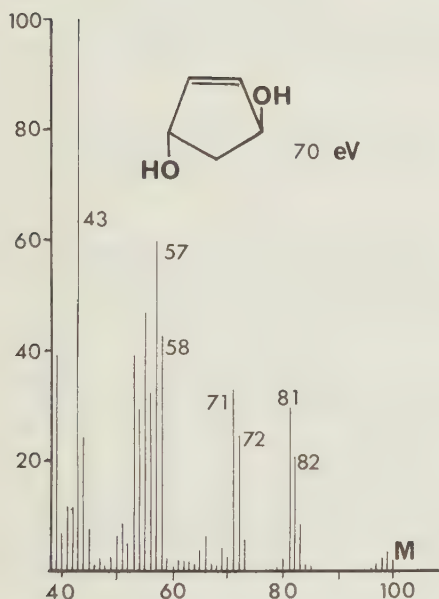


Fig. III-17. Spectre de masse du cyclopentène-di α l-3,5-trans (70 eV).

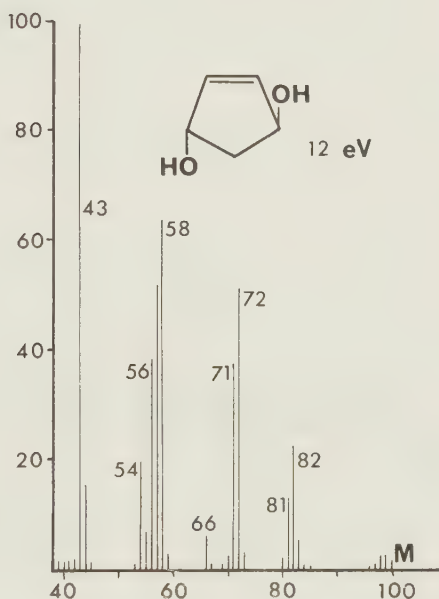


Fig. III-18. Spectre de masse du cyclopentène-di α l-3,5-trans (12 eV).

Les spectres de masse des deux stéréoisomères I et II sont à nouveau très semblables. A haute énergie des électrons ionisants, les ions de déshydratations m/e 81 et m/e 82 sont cependant plus abondants chez l'isomère "cis" II. Les principales différences reproductibles entre les spectres des deux isomères sont données dans le tableau III-28.

m/e	III	IV	V	VI	m/e	III	IV	V	VI
39	18,5	18,7	9,7	63,3	68	0,8	7,9	3,3	1,3
40	16,1	28,7	24,3	27,4	69	2,0	2,4	6,7	1,8
41	7,8	16,2	21,8	9,3	70	2,0	2,2	3,1	4,4
42	12,3	10,7	10,8	24,3	71	15,3	2,8	3,4	5,3
43	100,0	25,8	24,2	83,6	72	13,2	6,2	4,4	13,7
44	29,6	37,8	30,7	100,0	73	18,7	32,9	23,2	47,3
45	15,2	100,0	100,0	54,0	74	3,4	31,1	22,1	40,7
46	3,9	13,1	36,8	13,3	75		5,7	28,7	8,0
47	1,0	7,4	10,6	6,6	76		0,6	6,9	
48	1,0	0,7	5,3	1,8	77			1,0	1,8
49	1,3	1,0	1,1	6,2	79				1,3
50	3,5	3,5	2,6	11,1	80	0,8			2,7
51	4,9	5,2	4,9	14,2	81	5,1	1,9	0,7	33,6
52	4,2	6,0	5,8	10,6	82	21,2	13,7	3,6	30,1
53	11,7	7,6	7,3	47,4	83	12,4	24,4	18,9	22,1
54	22,2	17,3	9,5	55,3	84	6,3	20,5	23,8	15,0
55	29,9	55,6	38,3	63,3	85	0,9	10,4	18,5	2,7
56	31,6	60,5	59,6	37,6	86		1,7	11,3	1,3
57	22,8	74,6	56,4	48,7	87		0,5	2,5	0,9
58	52,1	16,3	71,3	65,9	88			0,7	
59	29,2	14,1	25,7	90,3	96		0,9	0,6	
60	1,9	41,3	15,2	13,3	97		0,6		
61	1,3	3,5	38,3	4,0	98	1,0	0,9	0,7	2,2
62	1,3	1,4	6,2	4,4	99	1,5	1,0	1,0	3,5
63	1,5	1,6	1,8	5,3	100	2,3	3,0	1,2	1,8
64	1,5	1,7	1,8	2,7	101	1,1	2,9	3,0	5,8
65	1,1	1,6	1,8	6,6	102		1,8	2,5	2,2
66	2,8	2,2	1,5	11,1	103		0,6	2,0	
67	3,9	3,6	2,5	2,2	104			0,7	

Tableau III-26. Spectres de masse des cyclopentène-diols-3,5-trans deutériés (70 eV).

m/e	III	IV	V	VI	m/e	III	IV	V	VI
39	2,2			2,9	72	19,1	6,6	4,5	17,4
40				1,7	73	53,6	44,3	32,2	68,1
41	1,5		1,5	0,8	74	3,7	72,3	27,7	100,0
42	2,2	1,8	1,5	2,5	75		10,2	63,8	6,3
43	100,0	24,0	28,4	62,2	76		0,9	14,4	
44	25,0	20,7	16,7	74,4	77			2,3	
45	12,5	100,0	100,0	38,7	80	1,5			2,5
46	1,5	7,3	29,2	4,2	81	4,4	2,7	1,5	18,9
47		2,7	4,5	1,3	82	16,9	8,9	3,0	24,8
48			1,5		83	22,1	19,3	11,4	24,4
53				1,3	84	5,5	32,1	19,0	9,2
54	2,9			27,3	85	1,5	9,0	26,5	1,7
55	16,9	5,4		18,9	86	1,5	2,2	9,9	1,3
56	28,7	61,1	2,3	12,6	87			2,3	
57	28,4	64,6	33,4	48,3	88			1,5	
58	80,4	11,1	62,6	62,2	94	1,5			
59	62,9	10,7	20,1	95,0	95				
60	3,7	71,7	16,3	12,2	96				
61		5,8	67,0	1,3	97		1,9	1,5	
62		1,2	9,9		98		1,9	1,5	
63			1,5		99	2,2	1,8	1,5	1,7
66				8,4	100	2,9	1,7	1,5	2,5
67	7,4	1,6		1,3	101	2,9	3,7	2,3	1,7
68	1,5	12,1	2,3		102	3,3	4,2	3,0	4,2
69	1,5	3,3	9,1		103		4,4	3,0	2,5
70	2,2	1,7	3,0	2,5	104		1,7	4,5	
71	28,7		1,5	4,6				2,3	

Tableau III-27. Spectres de masse des cyclopentène-diols-3,5-trans deutériés (12 eV).

m/e	Intensité relative (%) chez l'isomère :	
	cis (II)	trans (I)
39	50	38
81	42	29
82	33	21

Tableau III-28. Différences principales entre les spectres à 70 eV des cyclopentène-diols-3,5-cis et -trans.

1) Éliminations de H^+ , H_2O et OH^+ .

Le signal donné par l'ion moléculaire M^{+} à m/e 100 ne représente que 2 % du pic de base, aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. L'ion moléculaire se déshydrogène pour donner les ions $(M - H^+)^+$, $(M - 2 H^+)^+$ et $(M - 3 H^+)^+$. Ces réactions de déshydrogénation conservent à peu près la même importance, qu'on introduise le diol dans la source d'ionisation directement (temp. de la substance : 25 °) ou par l'intermédiaire d'un réservoir chauffé à 100 °. Les changements de masse que l'on observe dans les spectres des composés marqués montrent que lors de la formation de l'ion $(M - H^+)^+$ c'est principalement un atome d'hydrogène de C(4), et dans une moindre mesure de C(3) et de C(5), qui est éliminé. La perte d'une molécule de H_2O a lieu aussi bien à partir de M^{+} qu'à partir de $(M - H^+)^+$, pour former respectivement les ions m/e 82 et m/e 81. La déshydratation de l'ion $(M - H^+)^+$ est confirmée par la présence d'un pic métastable à $m_{mes}^* = 66,3$ ($m_{calc}^* = 66,27$). Un autre pic métastable à $m_{mes}^* = 80,0$ ($m_{calc}^* = 80,01$) montre que l'ion m/e 81, dont l'importance par rapport à l'ion m/e 82 diminue lorsqu'on passe de 70 eV à 12 eV, provient aussi de la déshydrogénation de l'ion $(M - H_2O)^{+}$.

La présence, dans le spectre du dérivé VI, d'un ion m/e 83 en

concentration importante en plus des ions m/e 81 $(M - H' - D_2O)^+$, m/e 82 et m/e 84 $(M - OD')^+$ montre que l'élimination de H_2O ne se produit pas uniquement par interaction intramoléculaire des deux groupes hydroxyles, mais qu'elle affecte aussi les atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone. Ceci est confirmé par les résultats fournis par les spectres de III, IV et V. On peut considérer principalement trois types d'éliminations :

- (a)- Élimination entre les hydroxyles ;
- (b)- Élimination entre un hydroxyle et un atome H de C(3) (ou C(5)) ;
- (c)- Élimination entre un hydroxyle et un atome H de C(4).

L'importance relative de l'ion $(M - 18)^{+}$ ($(M - 19)^{+}$, dans le cas de VI) dans le groupe des ions m/e 81 et 82 pour I, m/e 81 à 83 pour III et VI, m/e 81 à 84 pour IV et m/e 82 à 85 pour V doit être à l'image de la contribution de chacun des trois mécanismes (a), (b) et (c) considérés. La distribution de ces contributions calculée par la méthode des moindres carrés à partir des résultats obtenus donne les valeurs indiquées dans le tableau III-29. On trouvera également dans ce tableau un calcul de l'abondance relative de l'ion $(M - H_2O)^{+}$, basé sur les pourcentages d'élimination se produisant selon chacun des trois mécanismes. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs mesurées, aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. On remarquera que les contributions de chaque mécanisme sont à peu près pareilles à 12 eV qu'à 70 eV.

Un calcul semblable pour la formation de m/e 81 n'est pas réalisable : en effet, on ne peut pas différencier des réactions telles que $((M - H')^+ - H_2O)$ et $((M - H_2O)^{+} - H')$, qui toutes deux contribuent à la formation de m/e 81. La présence d'un signal important dans le spectre de VI permet néanmoins de conclure que la déshydratation de l'ion $(M - H')^+$ se fait principalement par l'interaction intramoléculaire des groupes OH. Outre les éliminations de H' et de H_2O on observe aussi deux expulsions successives de OH' qui aboutissent aux ions m/e 83 et m/e 66. Ces deux ions voient leur masse régulièrement

déplacée dans les spectres des dérivés deutériés, ce qui indique que seuls les atomes d'hydrogène des groupes OH prennent part à ces éliminations.

		$\% \sum_{81} \rightarrow (M - 18)^{+ \cdot} *$				Contribution (%) à $(M - H_2O)^{+ \cdot}$		
		(a)	(b)	(c)	Σ	(a)	(b)	(c)
12 eV		29,2	23,7	10,3	63,2	46,2	37,5	16,3
70 eV		17,8	18,9	6,3	41,8	40,2	44,7	15,1

		Poids des mécanismes			$\% \sum_{81} \rightarrow (M - 18)^{+ \cdot} *$			
					12 eV		70 eV	
Diol	$(M - 18)^{+ \cdot} *$	(a)	(b)	(c)	Mes	Calc	Mes	Calc
I	82	1	1	1	62,5	63,2	41,6	41,8
III	83	1	0,5	1	50,6	51,4	32,0	32,6
IV	84	1	1	0	50,9	52,9	33,8	35,7
V	85	1	0,5	0	44,4	41,1	28,5	26,3
VI	83	0	1	1	35,4	34,0	25,7	25,2
					$\bar{\Delta} = 1,6$		$\bar{\Delta} = 1,1$	
					$\sigma = 1,9$		$\sigma = 1,4$	

* $(M - 19)^{+ \cdot}$ pour VI

Tableau III-29. Élimination de la première molécule d'eau.

2) Éliminations de CO et de CHO^{*}.

La perte du radical CHO^{*} par l'ion moléculaire est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 50,5$ ($m_{calc}^* = 50,41$). Dans les spectres des diols IV et VI, m/e 71 voit sa masse déplacée à m/e 73. Le déplacement n'est que partiel (50 %) dans le spectre de III et, dans

le spectre de V, l'ion m/e 71 de I se trouve à peu près également réparti entre m/e 73 et m/e 74. Seuls sont donc éliminés les atomes H portés par C(3) ou C(5).

L'ion $(M - CO)^+$ doit être formé selon un mécanisme analogue à celui postulé pour la formation de m/e 71. Cette hypothèse est basée sur la perte d'un radical $CH_3\cdot$ par m/e 72 donnant l'ion m/e 57 ($C_3H_5O^+$), avec des déplacements de masse, pour cet ion, qui sont en accord avec le mécanisme proposé pour la formation de m/e 72. Des mécanismes qui tiennent compte de ces résultats sont illustrés dans le schéma de la figure III-19.

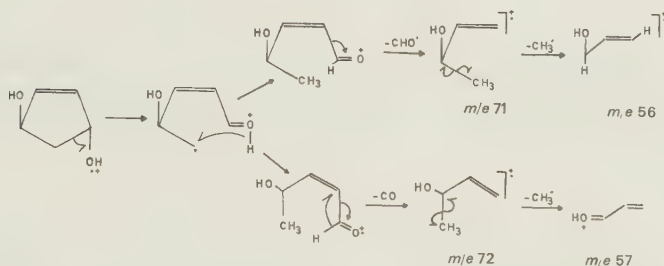


Figure III-19. Schéma de formation de m/e 71, 72, 56 et 57.

3) Ions de la région m/e 53 à m/e 58.

La composition des ions m/e 53 à m/e 58 du diol I, mesurée à 70 eV, est la suivante :

m/e 53			$C_4H_5^+$	(100 %)
54	$C_3H_2O^{+ \cdot}$	(12 %)	$C_4H_6^{+ \cdot}$	(88 %)
55	$C_3H_3O^+$	(68 %)	$C_4H_7^+$	(32 %)
56	$C_3H_4O^{+ \cdot}$	(100 %)		
57	$C_3H_5O^+$	(100 %)		
58	$C_3H_6O^{+ \cdot}$	(100 %)		

Il n'est pas possible de tirer des conclusions claires sur la formation des ions hydrocarbonés. Aucun pic métastable n'est associé à leur formation et les changements de masse dans les spectres des diols deutériés sont difficiles à interpréter. En revanche, les déplacements de masse pour les ions $C_3H_4O^{+}$, $C_3H_5O^{+}$ et $C_3H_6O^{+}$ sont plus nets. Lors de l'expulsion du fragment neutre C_2H_2O , qui aboutit à la formation de m/e 58, seuls un atome H hydroxylé et un atome H de C(1) ou de C(2) sont éliminés ; dans les spectres à 12 eV, m/e 58 est déplacé totalement à m/e 59 pour les diols IV et VI, à m/e 60 pour le diol IV et à m/e 61 pour le diol V. Deux mécanismes en accord avec ces résultats sont illustrés dans le schéma de la figure III-20. Ils font intervenir un état de transition à 4 atomes avec transfert du groupe OH et d'un atome H, ou d'un atome H seulement. Sans marquage avec l'isotope ^{13}C il est impossible de savoir si le fragment neutre C_2H_2O emporte les deux atomes de carbone éthylénique C(1) et C(2) (mécanisme 1) ou un seul (mécanisme 2).

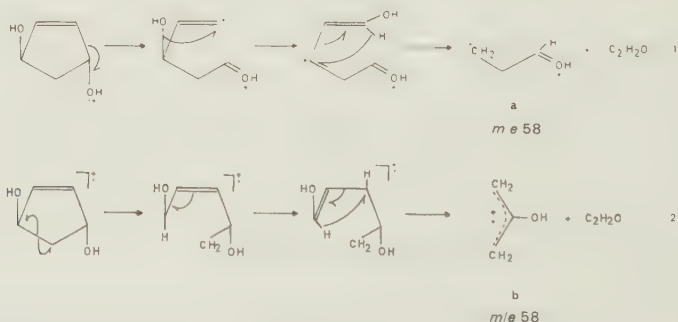


Figure III-20. Schéma de formation de m/e 58.

L'ion $C_3H_5O^{+}$ à m/e 57 provient de la perte d'un radical $CH_3^{\cdot}$ par l'ion $(M - CO)^{+}$, comme le confirme un pic métastable à $m_{mes}^{*} = 45,2$ ($m_{calc}^{*} = 45,13$). Les éliminations de méthyle, deutérié ou non, que l'ion peut mettre en évidence à l'aide de pics mé-

tastables sont rassemblés dans le tableau III-30.

Diol	m_{mes}^*	m_{calc}^*	m_1	m_2	Fragment éliminé
I	45,2	45,13	72	57	$\text{CH}_3^\bullet$
III	46,1	46,08	73	58	$\text{CH}_3^\bullet$
	44,5	44,51	73	57	$\text{CH}_2\text{D}^\bullet$
IV	43,9	43,91	74	57	$\text{CHD}_2^\bullet$
V	44,8	44,85	75	58	$\text{CHD}_2^\bullet$
	43,3	43,32	75	57	$\text{CD}_3^\bullet$
VI	45,4	45,46	74	58	$\text{CH}_2\text{D}^\bullet$

Tableau III-30. Élimination d'un radical méthyle par $(\text{M} - \text{CO})^{+\bullet}$.

Ces résultats, associés aux déplacements de masse observés, indiquent que le radical $\text{CH}_3^\bullet$ éliminé emporte les deux atomes H de C(4) et un atome H hydroxylique. Ceci rend plausible la présence d'un groupe méthyle dans la structure de l'ion $(\text{M} - \text{CO})^{+\bullet}$, comme postulé dans le schéma de la figure III-19.

Les spectres à 12 eV et les mesures en haute résolution montrent pour l'ion m/e 56 des déplacements de masse analogues à ceux de l'ion m/e 57. Aucun pic métastable n'accompagne la formation de m/e 56, mais on peut penser que cet ion a pour précurseur l'ion $(\text{M} - \text{CHO}^\bullet)^+$ (figure III-19).

4) Formation de m/e 43.

Cet ion donne le pic de base aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. La haute résolution montre qu'il s'agit uniquement de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$. Un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 31,9$ ($m_{\text{calc}}^* = 31,88$) indique que cet ion pro-

vient de la perte de $\text{CH}_3^\cdot$ par m/e 58. Les pics métastables observés pour les divers diols deutérés sont donnés dans le tableau III-31, avec les changements de masse mis en évidence dans les spectres enregistrés à 12 eV. On remarquera que le déplacement partiel à m/e 44 (50 %) dans le spectre du diol VI ne peut être imputé à une deutérioration incomplète, car l'ion $(\text{M} - \text{CO})^+$ est totalement déplacé à m/e 74.

Diol	m_{mes}^*	m_{calc}^*	m_1	m_2	Fragment éliminé	% de m/e 43 déplacé à		
						44	45	46
I	31,9	31,88	58	43	$\text{CH}_3^\cdot$	-	-	-
III	31,4	31,34	59	43	$\text{CH}_2\text{D}^\cdot$	17*	-	-
IV	33,8	33,75	60	45	$\text{CH}_3^\cdot$	12*	68	-
V	33,2	33,20	61	45	$\text{CH}_2\text{D}^\cdot$	8*	57	17*
VI	31,3	31,34	59	43	$\text{CH}_2\text{D}^\cdot$	50	-	-
	32,8	32,81	59	44	$\text{CH}_3^\cdot$			

Tableau III-31. Élimination d'un radical méthyle par m/e 58 et changements de masse de m/e 43.

Les mécanismes 1 et 2 proposés dans le schéma de la figure III-21 permettent d'expliquer les déplacements de masse principaux observés pour m/e 43, soit 25 % à m/e 44 pour III, 50 % à m/e 44 pour VI, 100 % à m/e 45 pour IV et 75 % à m/e 45 et 25 % à m/e 46 pour V. Cependant, la formation de m/e 43 et de m/e 44 dans les spectres de IV et de V doit faire intervenir d'autres mécanismes : élimination de $\text{CH}_3^\cdot$ par la structure b de m/e 58 (mécanismes 3 et 4) ou perte de $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^\cdot$ par $\text{M}^{+\cdot}$, sans réarrangement (mécanisme 5).

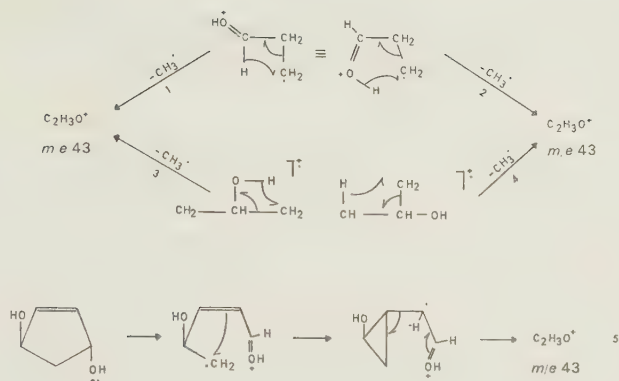


Figure III-21. Schémas de formation de m/e 43.

5) Résumé des modes de décomposition.

Les diverses fragmentations de I sont résumées dans le schéma de la figure III-22. Les transitions qui sont confirmées par des pics métastables (v. tableau III-32a) y sont indiquées en traits pleins.

m_1	100	99	82	72	58	54	41
m_2	71	81	81	57	43	39	39
m_{mes}^*	50,5	66,3	80,0	45,2	31,9	28,2	37,1
m_{calc}^*	50,41	66,27	80,01	45,13	31,88	28,17	37,10

Tableau III-32a. Transitions métastables chez le cyclopentène-diol-3,5-trans.

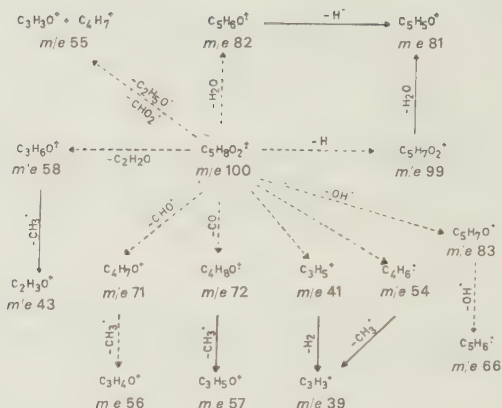


Figure III-22. Schéma de fragmentation du cyclopentène-diol-3,5-trans.

III. 3. 4. 6. Composés dihydroxylés : CONCLUSION.

Nous avons vu la grande similitude des spectres à 70 eV des cyclopentane-diols-1,2 et -1,3, et les quelques différences (principalement m/e 47 et m/e 73) qui permettent de différencier ces deux isomères de position.

On doit admettre que l'ion $(M - H_2O)^+$, m/e 84, a une structure voisine chez les deux composés ; plusieurs pics métastables montrent que cet ion précurseur est à l'origine de nombreux autres ions : le reste du spectre sera par conséquent très ressemblant. On remarquera que la structure de cet ion pourrait être assez proche de celle de l'ion moléculaire du cyclopentène-1-ol-4 : on retrouve dans le spectre de cette substance (v. p. 54) de nombreuses similitudes avec les spectres des diols saturés.

Les différences entre isomères structuraux ne doivent être dues qu'à des ions qui n'ont pas encore perdu leur individualité, soit sans doute les ions moléculaires eux-mêmes. Cependant cette similitude des spectres

des isomères saturés ne peut s'étendre aux spectres enregistrés à 12 eV : le potentiel d'apparence des ions de masse inférieure à m/e 80 semble plus élevé chez les diols-1,2 que chez les diols-1,3.

Chez les diols insaturés, la position des groupes OH joue un rôle bien plus important que chez les diols saturés. Chez le cyclopentène-diol-3,5, les déshydrogénations sont nombreuses : les ions $(M - R - H^+)^+$ ou $(M - RH^+)^+$ sont plus importants que les ions $(M - R)^{+}$, eux-mêmes ($R = -, H_2O, CO$). En fait, la stabilité de l'ion moléculaire lui-même paraît jouer un rôle important : on trouve cet ion, de même que les ions $(M - H_2O)^{+}$ et $(M - CO)^{+}$, bien marqué seulement chez le cyclopentène-diol-3,4.

En fait, il demeure difficile d'expliquer pourquoi le passage d'un des hydroxyles de la position allylique (diol-3,5) à la position homo-allylique (diol-3,4) modifie si considérablement le spectre, alors que nous avons vu chez les cyclopenténols isomères (v. chap. III. 3. 3. 2.) que le déplacement de l'hydroxyle de la position 3 à la position 4 ne faisait varier l'intensité que de quelques pics, sans modifier profondément la fragmentation. Nous pouvons donc affirmer que nous n'avons pas chez ces diols insaturés des interactions du 2^e ordre (position d'un OH par rapport à un autre OH, ou par rapport à la double liaison), mais des interactions du 3^e ordre : position d'un OH par rapport à l'autre et par rapport à la double liaison. Cette double liaison joue ici un rôle considérable : alors que les spectres des deux cyclopentane-diols ne montraient entre eux que des différences mineures, les spectres des deux cyclopentène-diols sont totalement différents.

L'étude de ces diols illustre de façon remarquable la difficulté que l'on peut avoir à prédire des spectres de masse :

- d'une part, les spectres des diols saturés pouvaient laisser prévoir que la position des hydroxyles l'un par rapport à l'autre (position 1,2 ou 1,3) étaient peu importante ;
- d'autre part, les spectres des cyclopenténols isomères montraient

les limites de l'influence de la position de la double liaison par rapport à celle du groupe hydroxyle (position 3 ou 4).

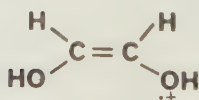
On aurait par conséquent pu s'attendre à obtenir pour les diols insaturés des spectres de masse voisins. Nous avons vu que c'était loin d'être le cas.

III. 3. 5. Composés tri-, tétra- et pentahydroxylés.

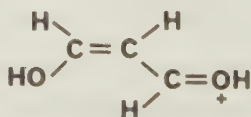
III. 3. 5. 1. Bibliographie.

D'une façon générale, les cyclitols présentent de nombreuses analogies avec les oses. Vu leur très faible volatilité et leur grande sensibilité thermique, les oses eux-mêmes sont des substances dont l'étude par spectrométrie de masse présente des difficultés. On préfère parfois pour ces composés une méthode d'ionisation plus douce que l'impact électronique /68, 69/, telle par exemple l'ionisation de champ /70 - 72/ ou l'ionisation chimique /73/ ; plus généralement encore on forme des dérivés plus volatils que le sucre lui-même /74/ (silylation, méthylation, acétylation, etc.).

Les spectres de masse obtenus avec les oses libres sont souvent peu reproductibles. L'ion moléculaire est généralement absent, et les ions formés par les déshydratations successives peu intenses ; la plus grande partie du courant ionique est transportée par les 2 ions m/e 60 et m/e 73 :



m/e 60



m/e 73

Ces deux ions ont probablement, en tout cas partiellement, une origine thermique /70/.

Les cyclohexane-triols, -tétriols, -pentols et -hexols (inositols) ont été étudiés par Buchs & col. /10/. Les inositols ont également fait l'objet d'une discussion de Reed & col. /75/. On connaît encore les spectres de masse de quelques C-méthyl-inositols /76/ et O-méthyl-inositols /77/.

Les travaux de Buchs /9, 10/ permettent de suivre l'évolution de la fragmentation lorsqu'on remplace graduellement les atomes d'hydrogène du cyclohexane par des groupes hydroxyles. A l'intérieur d'une même série, on peut distinguer aisément les isomères de position par quelques ions caractéristiques. La différence entre stéréoisomères est plus difficile à établir. Les spectres des dérivés "tout trans" sont cependant caractérisés par la plus faible intensité correspondant aux ions $(M - H_2O)^{+}$ ou $(M - 2 H_2O)^{+}$. Pour les cyclohexane-pentols et les inositols, il y a une corrélation entre les signaux correspondant à ces ions et le nombre de groupes OH axiaux présents dans la conformation préférentielle de la molécule.

Tous ces composés présentent des ions correspondant à des déshydratations successives de l'ion moléculaire ; les 2 premières se font uniquement entre hydroxyles.

On retrouve avec des intensités variables les 2 ions m/e 60 et m/e 73 que nous avons signalé chez les oses : chez les triols, m/e 60 est associé à la présence d'au moins 2 OH voisins, tandis que la formation de m/e 73 est favorisée lorsqu'un groupe $-CH_2-$ sépare deux atomes de carbone porteurs d'hydroxyle. Cet ion m/e 73 prend d'ailleurs une importance croissante lorsqu'on passe des tétriols aux hexols : 13 à 20 % Σ_{26} chez les tétriols, 22 à 36 % Σ_{26} chez les pentols, env. 50 % Σ_{26} chez les hexols.

III. 3. 5. 2. Etude des CYCLOPENTANE-TRIOLS-1,2,3.



I

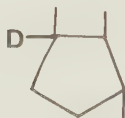


II

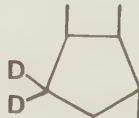


III

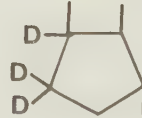
Composés marqués synthétisés :



IV



V



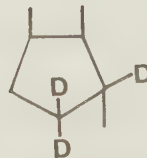
VI



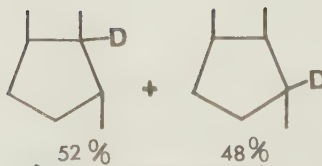
VII



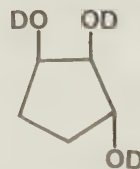
VIII



IX



X



XI

III. 3. 5. 2. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés marqués.

1) Composés IV, V et VI.

L'action de l'acide m-chloro-perbenzoïque sur le cyclopentène-1-ol-3 fournit l'époxy-2,3-cyclopentanol-1,2,3/0, dont l'hydrolyse donne le cyclopentane-triol-1,2/3 (II) /78/. L'époxydation suivie d'hydrolyse des cyclopentène-1-ols-3-(D₁-3), -(D₂-4,4) et -(D₃-3,4,4), dont la préparation a été décrite plus haut (v. p. 42), a ainsi fourni respectivement les cyclopentane-triols-1,2/3-(D₁-1) (IV), -(D₂-5,5) (V) et -(D₃-1,5,5) (VI).

2) Composés VII, VIII et IX.

L'action de OsO₄ sur le cyclopentène-1-ol-3 en présence d'AgClO₃ fournit également le cyclopentane-triol-1,2/3 /79/. En appliquant cette méthode, nous avons oxydé les trois cyclopentène-1-ols-3-(D₁-3), -(D₂-4,4) et -(D₃-3,4,4) en respectivement les cyclopentane-triols-1,2/3-(D₁-3) (VII), -(D₂-4,4) (VIII) et -(D₃-3,4,4) (IX).

3) Cyclopentane-triol-1,2/3-(D₁-2) (X).

Wolczunowicz & col. /79/ ont décrit une préparation sélective de l'acétoxy-3-dibenzoyloxy-4,5-cyclopentène-3,4/5 par l'action de l'acétate de tétraéthylammonium (ACTEA) sur le dibenzoyloxy-3,4-bromo-5-cyclopentène-3,5(Br)/4, lui-même préparé selon /80/ par action de la N-bromosuccinimide sur le dibenzoyloxy-3,4-trans-cyclopentène. En appliquant ce schéma réactionnel au dibenzoyloxy-3,4-trans-cyclopentène-(D₁-4), dont la préparation a été décrite plus haut (v. p. 72), nous pensions obtenir l'acétoxy-3-dibenzoyloxy-4,5-cyclopentène-3,4/5-(D₁-4) (Xa), qui, par saponification, devait fournir /79/ le cyclopentène-triol-3,4/5-(D₁-4) (Xb), puis par hydrogénation /79/ le cyclopentane-triol-1,2/3-(D₁-2) (X).

En travaillant selon /79/, nous avons obtenu, après recristallisations, un produit homogène de F. 84 ° (acétoxy-3-dibenzoyloxy-4,5-cyclopentène-3,4/5 : F. 84 - 85 ° /79/). Après saponification, le spectre de RMN (DMSO-d₆ + TFA-d₁) du triol insaturé obtenu montrait qu'il s'agissait en fait d'un mélange de cyclopentène-triol-3,4/5-(D₁-4) (Xb) avec 48 % d'un isomère ne différant que par la position de l'atome de deutérium, soit le cyclopentène-triol-3,4/5-(D₁-5) (Xc) :

le doublet de doublets à 3,73 ppm (1 proton, H-C(4)) du composé non deutérié est transformé en doublet dans le spectre de (Xb + Xc) (0,48 proton), $J_{3\beta,4\beta} = 6,0$ Hz (arrangement cis des protons). Cette transposition allylique, en contradiction avec le mécanisme S_N² proposé /79/, nous a été confirmée par les spectres de RMN des cyclopentène-triols-3,4/5-(D₁-3) (contient environ 40 % du produit de transposition -(D₁-1)) et -(D₂-3,4) (environ 40 % de -(D₂-1,5)), préparés de façon analogue à Xb à partir respectivement des dibenzoyloxy-3,4-trans-cyclopentènes-(D₂-5,5) et -(D₃-4,5,5) (v. p. 72).

4) Cyclopentane-triol-1,2/3-(D₃-O(C(1)),O(C(2)),OC(3)) (XI).

Malgré de nombreux échanges avec D₂O, nous n'avons jamais pu obtenir un spectre du composé XI complètement deutérié, même en effectuant directement l'hydrolyse de l'O-isopropylidène-1,2-cyclopentane-triol-1,2/3 par D₂O contenant CF₃CO₂D : le produit est si hygroscopique que, dans la dizaine de secondes de manipulations hors de la boîte à gants, l'échange "en arrière" a lieu de façon importante. Nous avons ainsi obtenu un triol ne contenant au mieux (calcul basé sur la répartition de l'ion (M - H₂O)⁺, l'ion moléculaire étant absent) que 25 % de dérivé d₁, 50 % de dérivé d₂ et 25 % de dérivé d₃.

Les cyclopentane-triols-1,2,3 ne montrant pas d'ion moléculaire, nous avons admis la même composition isotopique que celle des cyclopenténols à partir desquels nous avons préparés ces composés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

introduction par l'intermédiaire du réservoir :

- substance : 100 °

- source : 200 °

introduction directe :

- substance : température ambiante

- source : température ambiante (cathode enclenchée
juste avant la mesure)

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 180 °

introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 5. 2. 2. Discussion des résultats.

Pour les cyclopentane- et cyclopentène-diols nous n'avions pas observé de différence remarquable entre les spectres enregistrés lorsque la substance était introduite directement dans la source (appareil SM1-B) ou par l'intermédiaire d'un réservoir chauffé (appareil CH-4). Pour les cyclopentane-triols-1,2,3, l'introduction par l'intermédiaire d'un réservoir modifie considérablement l'allure générale du spectre obtenu en introduisant la substance directement dans la source. Si, à l'intérieur d'un groupe de pics, la répartition reste identique, il n'en est pas de même pour l'importance de chaque région ; en particulier, les ions de la région m/e 39 à m/e 65 prennent de l'importance par rapport à ceux de la région m/e 66 à m/e 100 si l'on passe par l'intermédiaire du réservoir chauffé :

A 12 eV : Introduction directe = $14,4 \% \sum_{39}$
introduction réservoir = $33,1 \% \sum_{39}$

A 70 eV : Introduction directe = $57,4 \% \sum_{39}$
introduction réservoir = $70,6 \% \sum_{39}$

Ainsi, quoique ces substances soient suffisamment volatiles pour être stockées dans les réservoirs du spectromètre, on ne peut obtenir un spectre correct dans ces conditions à cause de leur instabilité thermique. Nous avons pu enregistrer des spectres par introduction directe ; cependant, dans ces conditions, l'évaporation de la substance est très rapide, et l'intensité de certains ions dépend encore fortement de la température de la source. Les spectres des isomères cyclopentane-triols-1,2,3/0 (I), -1,2/3 (II) et -1,3/2 (III) sont d'ailleurs très voisins, mais, pour les raisons que nous venons de donner, nous n'avons pas essayé d'établir des corrélations entre les intensités des ions et la position des groupes hydroxyles.

En ce qui concerne les substances deutériées, les spectres des substances de la série IV à VI sont pratiquement superposables à ceux des substances de la série VII à IX, mais la mauvaise reproductibilité nous a empêché de faire toutes les études précises que nous aurions désirées.

Les spectres de masse à 70 eV et à 12 eV du cyclopentane-triol-1,2/3 sont représentés dans les figures III-23 et III-24 respectivement. Les transitions signalées par des pics métastables sont données dans le tableau III-32b.

m_1	72	41	72	100	100	101	100	82	118
m_2	41	39	54	72	82	83	83	81	100
m_{mes}^*	23,6	37,2	40,6	51,9	67,3	68,3	68,7	80,0	84,7
m_{calc}^*	23,35	37,10	40,50	51,84	67,24	68,21	68,89	80,01	84,75

Tableau III-32b. Transitions métastables chez le cyclopentane-triol-1,2/3.

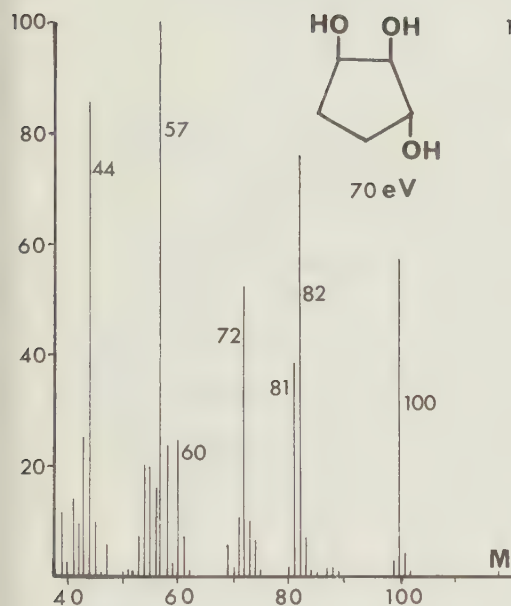


Fig. III-23. Spectre de masse du cyclopentane-triol-1,2/3 (70 eV).

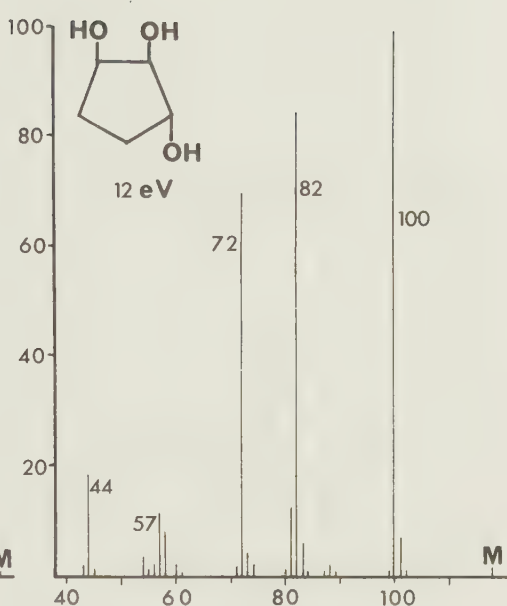


Fig. III-24. Spectre de masse du cyclopentane-triol-1,2/3 (12 eV).

1) Déshydratations.

a) Perte de la première molécule d'eau par l'ion moléculaire.

L'ion moléculaire n'est pas présent, mais perd une première molécule d'eau en formant l'ion m/e 100. Cette transition est confirmée par un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 84,7$ ($m_{\text{calc}}^* = 84,75$). Tous les composés marqués IV à X montrent la perte de la seule molécule H_2O à partir de l'ion moléculaire. Cette élimination se fait par conséquent uniquement entre hydroxyles, ce que laissait prévoir le spectre de XI, par l'absence complète de signal à m/e 102, ion qui ne pourrait être formé que par perte de H_2O à partir de m/e 120 (dérivé

O-d₂) ou par perte de DHO à partir de m/e 121 (dérivé O-d₃).

b) Perte de la deuxième molécule d'eau.

L'ion $(M - H_2O)^{+}$ perd également une molécule d'eau ; la transition m/e 100 $\rightarrow$ m/e 82 est confirmée par un pic métastable.

Les ions m/e 82 et 83 ne sont que très partiellement déplacés dans le spectre de XI : c'est donc principalement le dernier atome d'hydrogène hydroxylique qui est éliminé lors de cette réaction. L'examen des déplacements de l'ion m/e 82 dans les spectres de tous les autres composés deutériés montre que l'autre atome H éliminé provient surtout des positions 4 et 5, mais les intensités des pics métastables correspondant aux transitions $((M - H_2O)^{+} \rightarrow (M - 2 H_2O)^{+})$ et $((M - H_2O)^{+} \rightarrow (M - H_2O - DHO)^{+})$ permettent de nuancer cette première interprétation :

- Outre un pic métastable à $m_{mes}^* = 68,3$ ($m_{calc}^* = 68,21$) correspondant à la transition 101 $\rightarrow$ 83 (env. 80 %), les composés monodeutériés IV, VII et X montrent tous un pic métastable à $m_{mes}^* = 66,6$ ($m_{calc}^* = 66,58$) correspondant à la transition 101 $\rightarrow$ 82. Les intensités relatives de ces pics métastables sont les mêmes chez les trois composés. Les atomes H des positions 1, 2 et 3 sont par conséquent équivalents.

- Les composés dideutériés V et VIII montrent les transitions métastables suivantes :

102 $\rightarrow$ 84	$m_{mes}^* = 69,1$	$m_{calc}^* = 69,18$	(env. 59 %)
102 $\rightarrow$ 83	" = 67,6	" = 67,54	(env. 41 %)

On ne peut par conséquent distinguer les positions 4 et 5.

- On remarque chez les composés trideutériés VI et IX les transitions suivantes :

103 $\rightarrow$ 85	$m_{mes}^* = 70,1$	$m_{calc}^* = 70,15$	(env. 43 %)
103 $\rightarrow$ 84	" = 68,5	" = 68,50	(env. 48 %)
103 $\rightarrow$ 83	" = 66,9	" = 66,89	(env. 9 %)

La grande importance de l'élimination d'un atome d'hydrogène de C(1), C(2) ou C(3) (env. 60 %) ne peut se concilier avec celle des atomes H des positions 4 ou 5 (env. 82 %) qu'en admettant une élimination faisant intervenir seulement les atomes d'hydrogène du cycle cyclopentanique.

Les résultats ci-dessus, traités par notre programme REPART, nous ont permis de ne retenir que les deux types d'élimination suivants :

- (a)- Élimination sélective de l'atome H hydroxylé et d'un atome d'hydrogène de la position 4 (ou 5) = 21 % ;
- (b)- Élimination après équilibration des 8 atomes d'hydrogène de l'ion $(M - H_2O)^{+}$ = 79 %.

La comparaison entre intensités mesurées et intensités calculées à l'aide du modèle ci-dessus est donnée dans le tableau III-33.

Triol	Fragment perdu	Intensité relative (%)	
		Mes	Calc
IV, VII, X	H ₂ O	80	80
	DHO	20	20
V, VIII	H ₂ O	59	53
	DHO	41	44
	D ₂ O	0	3
VI, IX	H ₂ O	43	39
	DHO	48	53
	D ₂ O	9	8
XI	H ₂ O	51*	59
	DHO	49*	41

* Valeurs extrapolées à partir du spectre de XI (pas utilisées pour les calculs).

Tableau III-33. Élimination de la deuxième molécule d'eau par l'ion $(M - H_2O)^{+}$.

Ces résultats prouvent qu'une équilibration importante prend place dans l'ion $(M - H_2O)^{+}$: on pouvait s'attendre à ce résultat, car les spectres des composés monodeutériés IV, VII et X sont très semblables, et les pics métastables correspondant à la transition étudiée ont, chez les trois composés, des intensités relatives pratiquement identiques.

L'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$, m/e 82, étant formé à partir d'un ion précurseur où tous les atomes H sont équivalents, on devait s'attendre à ce que la transition m/e 82 $\rightarrow$ m/e 81 se fasse également par élimination d'un atome H d'origine indéterminée. C'est effectivement ce que l'on observe ; toutes les substances marquées montrent des pics métastables correspondant à la perte d'un atome H et d'un atome D à partir des ions $(M - 2 H_2O)^{+}$ et $(M - H_2O - DHO)^{+}$, et la distribution observée de ces ions est proche de celle correspondant à une élimination statistique d'un atome H parmi les 6 atomes d'hydrogène de l'ion $C_5H_6O^{+}$ équivalents.

2) Formation de m/e 72.

La haute résolution montre que l'ion m/e 72 est constitué pour environ 93 % par l'ion $C_5H_8O^{+}$. Il existe un pic métastable à $m_{mes}^* = 51,9$ ($m_{calc}^* = 51,84$), correspondant à la perte de CO par l'ion $(M - H_2O)^{+}$; cette transition est confirmée par les déplacements de l'ion m/e 72 et par les pics métastables correspondants dans les spectres des composés marqués.

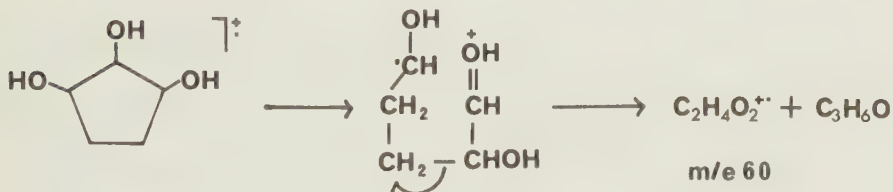
3) Région m/e 50 à m/e 60.

Par haute résolution, on peut distinguer dans cette région 3 sortes d'ions : ions hydrocarbonés, mono- et dioxygénés.

Leur répartition est la suivante :

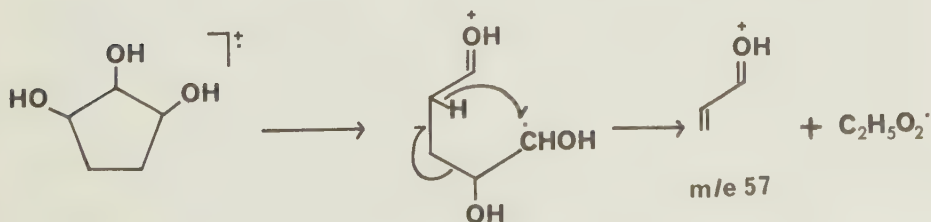
m/e 54	$C_4H_6^+$	(100 %)		
55	$C_4H_7^+$	(35 %)	$C_3H_3O^+$	(65 %)
56	$C_4H_8^+$	(9 %)	$C_3H_4O^+$	(91 %)
57			$C_3H_5O^+$	(100 %)
58	$C_2H_2O_2^+$	(31 %)	$C_3H_6O^+$	(69 %)
59	$C_2H_3O_2^+$	(100 %)		
60	$C_2H_4O_2^+$	(100 %)		

Parmi les ions dioxogénés, l'ion m/e 60 ($C_2H_4O_2^+$) est caractéristique des composés qui possèdent deux groupes hydroxyles vicinaux. Le déplacement de cet ion chez les composés marqués est conforme à un mécanisme de scission entre deux carbones hydroxylés, suivi de l'élimination d'un groupe C_3H_6O :



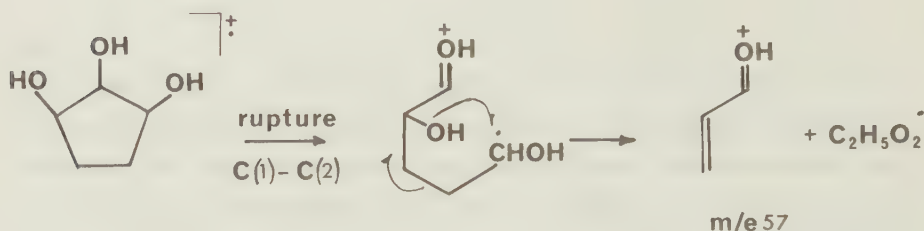
Représentant principal des ions monooxygénés, l'ion m/e 57, $C_3H_5O^+$ pourrait être formé à partir de l'ion moléculaire par un mécanisme analogue à celui qui a été démontré chez le cyclopentanol (v. p. 40) :

mécanisme (a) :



Les déplacements de masse observés ne sont cependant pas en accord total avec ce modèle ; un autre mécanisme faisant intervenir une migration d'un groupe hydroxyle au lieu d'une migration d'un atome d'hydrogène peut aussi être postulé :

mécanisme (b) :



Une combinaison de 50 % de chacun des deux mécanismes (a) et (b) proposés ci-dessus (= mécanisme (c)) donne une meilleure concordance avec les résultats observés, mais d'autres mécanismes doivent encore intervenir, notamment pour expliquer la formation de m/e 58 dans les spectres de VI et IX. On trouvera dans le tableau III-34 une comparaison entre les déplacements de m/e 57 observés chez les composés deutériés et les déplacements théoriques correspondant aux 3 mécanismes (a), (b) et (c) proposés.

Le plus représentatif des ions hydrocarbonés de cette région est m/e 54 ($\text{C}_4\text{H}_6^{+\cdot}$). Il existe à 12 eV un faible pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 40,5$ ($m_{\text{calc}}^* = 40,50$) pouvant correspondre à la déshydratation de l'ion ($\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}$) $^{+\cdot}$, m/e 72. L'importance de l'ion m/e 55 ($\text{C}_4\text{H}_7^{+\cdot}$) gêne l'étude exacte des déplacements de masse de l'ion $\text{C}_4\text{H}_6^{+\cdot}$, mais la distribution observée semble prouver qu'on a également une équilibration importante avant l'élimination d'une molécule d'eau par m/e 72.

Triol	% de m/e 57 déplacé à :											
	m/e 58				m/e 59				m/e 60			
	mes	calc (a)	calc (b)	calc (c)	mes	calc (a)	calc (b)	calc (c)	mes	calc (a)	calc (b)	calc (c)
IV, VII	50	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
X	50	-	100	50	-	-	-	-	-	-	-	-
V, VIII	25	50	-	25	50	50	50	50	-	-	-	-
VI, IX	25	-	-	-	25	100	-	50	25	-	50	25

Tableau III-34. Déplacements de m/e 57 dans les spectres des composés deutériés.

4) Formation de m/e 47 et de m/e 44.

L'ion de réarrangement m/e 47 (CH_3O_2^+) est formé par migration d'un groupe hydroxyle sur un carbone hydroxylé. Nous l'avions déjà observé chez les cyclopentane-diols-1,3. Le signal à m/e 47 n'est pas déplacé dans les spectres de V et de VIII. Par contre, dans les spectres des autres composés marqués (IV, VI, VII, IX, X), la répartition des ions m/e 47 et m/e 48 est proche du rapport 2:1, ce qui indique que seuls les atomes de carbone des positions 1, 2 et 3 participent à la formation de cet ion, et qu'ils sont équivalents.

Chez les alcools cycliques, on admet généralement que l'ion m/e 44 est formé simplement par le groupe CH-OH et un groupe $-\text{CH}_2-$ voisin (v. p. 37). Chez ces cyclopentane-triols-1,2,3, les déplacements que nous avons observés nous ont de nouveau montré qu'une équilibration importante devait avoir lieu chez l'ion précurseur de m/e 44. Nous avons pu trouver un modèle fournissant des déplacements proches

des déplacements observés :

(a)- m/e 44 est formé par :

- 2 atomes H provenant d'une équilibration des atomes H de C(1), C(2) et C(3)
- 1 atome H de C(4) ou C(5)
- 1 atome H hydroxylique ;

(b)- m/e 44 est formé par :

- 2 atomes H provenant d'une équilibration des atomes d'hydrogène de C(1), C(2) et C(3)
- 2 atomes H du groupe C(4) ou C(5).

Composé	m/e	Intensité mesurée	Intensité calculée
IV*	44	32	33
	45	68	67
V	44	52	50
	45	35	36
	46	13	14
VI	44	13	17
	45	53	45
	46	27	29
	47	7	9
VIII	44	54	50
	45	33	36
	46	13	14
X*	44	26	33
	45	74	67
			$\bar{\Delta} = 3,1$
			$\sigma = 4,0$

* Valeurs pas utilisées pour le calcul.

Tableau III-35. Formation de m/e 44. Comparaison intensités mesurées - intensités calculées.

En traitant ce problème par notre programme MTCARLO, nous avons obtenu les contributions suivantes de chaque mécanisme :

mécanisme (a) = 73 %

mécanisme (b) = 27 %.

La concordance entre intensités mesurées et intensités calculées est donnée dans le tableau III-35.

5) Conclusions.

Nous avons pu mettre en évidence les nombreuses équilibriations qui ont lieu lors de la fragmentation de ces triols-1,2,3. Un schéma de fragmentation qui tient compte de nos résultats est donné dans la figure III-25.

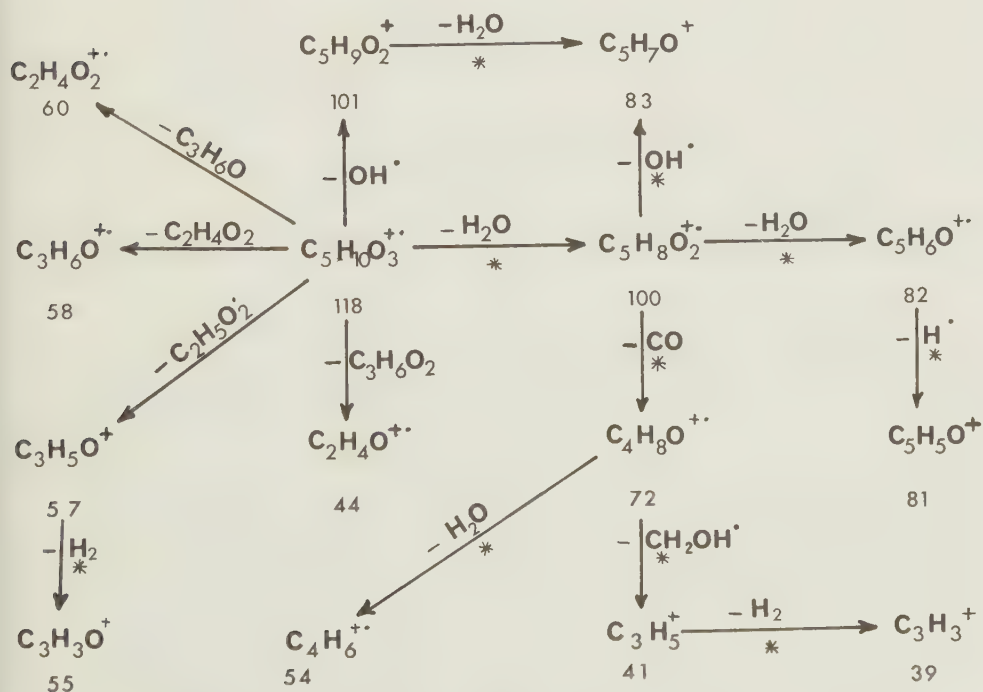


Figure III-25. Schéma de fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,3.

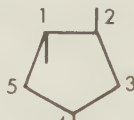
III. 3. 5. 3. Etude des CYCLOPENTANE-TRIOLS-1,2,4.



I



II



III

Composés marqués synthétisés :



IV



V

III. 3. 5. 3. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

Du cyclopentène-1-ol-4-(D₁-4), préparé antérieurement (v. p. 43), a été transformé en époxy-1,2-cyclopentanol-4-(D₁-4) selon /78/, puis ce composé a été hydrolysé en cyclopentane-triol-1,4/2-(D₁-4) (IV).

Nous avons rencontré pour la préparation du triol V les mêmes difficultés que nous avons eues dans la série des triols-1,2,3, car ce composé est également très hygroscopique ; nous n'avons obtenu que le spectre d'un mélange très mal deutérié. Cependant, la présence de plusieurs pics métastables importants nous a aidé à tirer parti de ce spectre et à en déduire quelques conclusions intéressantes.

La composition isotopique des produits deutériés est indiquée dans le tableau III-36.

Composé	Nbre théorique de D/molécule	$\%$			
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃
IV	1	19	81		
V	2	12	35	37	16

Tableau III-36. Composition isotopique des cyclopentane-triols-
-1,4/2 deutériés.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

Introduction directe :

- substance : température ambiante
- source : cathode enclenchée juste avant la mesure

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 180 °

Introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3, 5, 3, 2. Discussion des résultats.

Nous avons rencontré chez ces triols-1,2,4 les mêmes problèmes que nous avons signalés chez les triols-1,2,3 : instabilité thermique, trop grande volatilité dans la source d'ionisation, d'où médiocre reproductibilité des spectres. Les trois isomères, respectivement cyclopentane-triols-1,2,4/0 (I), -1,2/4 (II) et -1,4/2 (III), donnent des spectres qualitativement très voisins, mais, pour les raisons que nous venons d'indiquer, nous n'avons pas cherché à établir une corrélation entre l'intensité des ions et la position relative des groupes hydroxyles. Les deux composés deutériés IV et V permettent de

mettre en évidence les principaux mécanismes exposés plus loin.

Les spectres de masse de III à 70 eV et à 12 eV sont donnés respectivement dans les figures III-26 et III-27. Les transitions pour lesquelles nous avons pu identifier des pics métastables sont rassemblées dans le tableau III-37.

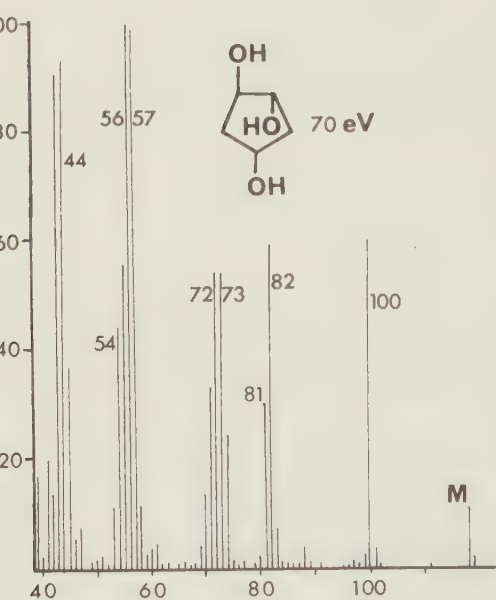


Fig. III-26. Spectre de masse du cyclopentane-triol-1,4/2 (70 eV).

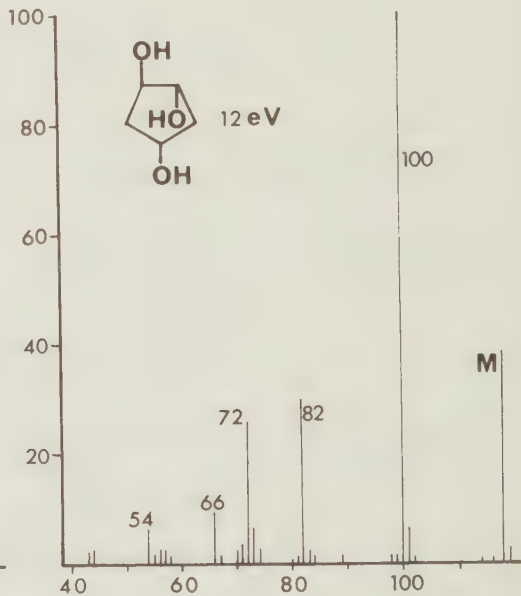


Fig. III-27. Spectre de masse du cyclopentane-triol-1,4/2 (12 eV).

m_1	41	43	74	100	100	100	82	118
m_2	39	41	56	71	72	82	81	100
m_{mes}^*	37,2	39,2	42,4	50,5	51,9	67,3	80,0	84,8
m_{calc}^*	37,10	39,09	42,38	50,41	51,84	67,24	80,01	84,75

Tableau III-37. Transitions métastables chez le cyclopentane-triol-1,4/2.

1) Déshydratations.

a) Perte de la première molécule d'eau.

Fait exceptionnel dans toute cette série de cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène, l'ion moléculaire est bien marqué, aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. Il perd une première molécule d'eau pour fournir l'ion m/e 100. Cette transition est confirmée par un important pic métastable à $m_{mes}^* = 84,8$ ($m_{calc}^* = 84,75$). Après correction pour l'impureté isotopique, le spectre du composé IV montre qu'environ 12 % de l'atome H éliminé avec le groupe hydroxyle provient de la position C(4).

Nous avons indiqué dans le tableau III-36 la composition isotopique du composé V. La perte de la première molécule d'eau par les ions moléculaires de ce dérivé provoque la répartition suivante chez les ions m/e 100 à m/e 103 (après correction de la contribution de ^{13}C) :

$$\begin{array}{ll} m/e \ 100 = 39 \% & m/e \ 101 = 48 \% \\ m/e \ 102 = 12 \% & m/e \ 103 = 1 \ \% . \end{array}$$

On trouve d'autre part les pics métastables correspondant aux transitions :

$$\begin{array}{llll} 118 \longrightarrow 100 & m_{mes}^* = 84,8 & m_{calc}^* = 84,75 & (34 \ \%) \\ 119 \longrightarrow 101 & " = 85,8 & " = 85,72 & (41 \ \%) \\ 120 \longrightarrow 102 & " = 86,8 & " = 86,70 & (26 \ \%) . \end{array}$$

La présence d'un ion m/e 102 important, avec un pic métastable confirmant la transition m/e 120 $\longrightarrow$ m/e 102, dans le spectre de V, ainsi que les résultats fournis par le spectre de IV, montrent que les atomes H du cycle cyclopentanique sont éliminés partiellement : outre une élimination d'eau entre hydroxyles, un deuxième type de déshydratation doit avoir lieu entre un groupe hydroxyle d'une part et un atome H du cycle d'autre part. Avec nos programmes REPART

et MTCARLO, nous avons calculé la contribution de chacun de ces deux mécanismes à la première déshydratation :

(a)- Elimination entre hydroxyyles = 60 %

(b)- Elimination entre un hydroxyle et un atome H du cycle = 40 %.

On trouvera dans le tableau III-38 une comparaison des Intensités mesurées pour cette réaction chez le diol V avec les intensités calculées correspondant aux mécanismes (a), (b) et (c) (60 % (a) + 40 % (b)). Les intensités calculées tiennent compte de la composition isotopique de V.

m/e	Intensité mesurée	Intensité calculée		
		(a)	(b)	(c)
100	39	48	24	38
101	48	52	48	51
102	12	0	28	11
103	1	0	0	0
			$\bar{\Delta} = 1,5$	
			$\sigma = 1,7$	

Tableau III-38. Première déshydratation chez le composé V.

b) Perte de la deuxième molécule d'eau.

L'ion $(M - H_2O)^{+}$ perd une deuxième molécule d'eau pour donner l'ion m/e 82, transition confirmée par un pic métastable. Cet ion perd un atome H' pour donner m/e 81. Cette réaction secondaire devient négligeable à 12 eV, ce qui permet une étude plus détaillée des déplacements de l'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$ chez les deux composés marqués. L'étude des intensités des pics métastables accompagnant ces transitions nous a permis d'en élucider le mécanisme. Nous avons rassemblé dans le tableau III-39 les données concernant cette transition.

Triol	m_1	Int. rel. de m_1	m_2	Int. rel. de m_2	m_{mes}^*	m_{calc}^*	Int. rel. de m_{mes}^*
III	100	100	82	100	67,3	67,24	100
IV	100	28	82	43	67,3	67,24	19
	101	72	82		66,7	66,57	21
	101		83	57	68,3	68,21	60
V	100	39	82	76	67,3	67,24	42
	101	48	82		66,7	66,57	14
	101		83		68,3	68,21	44
	102	12	-	-	-	-	-
	103	1	-	-	-	-	-

Tableau III-39. Élimination de la deuxième molécule d'eau.

Si l'on compare dans le tableau III-39 les intensités des ions précurseurs aux intensités des pics métastables qui sont associés à leur décomposition, ou celles des ions secondaires aux intensités des pics métastables associés à leur formation, on remarque des différences considérables.

La distribution des pics métastables dans le spectre de IV est proche de la composition isotopique de cette substance. Il semblerait par conséquent que seuls les ions $(M - H_2O)^+$ formés par élimination d'eau entre hydroxyles à partir de l'ion moléculaire perdent la deuxième molécule d'eau par une transition métastable. Cela pourrait expliquer pourquoi on n'observe aucun pic métastable correspondant à la perte d'eau à partir de l'ion m/e 102 dans le spectre de V : cet ion ne peut en effet être formé qu'avec la participation d'un atome H du cycle cyclopentanique.

Si l'on considère les intensités des transitions métastables formées à partir du seul ion m/e 101, nous obtenons les répartitions suivantes :

m/e 101 $\longrightarrow$ m/e 82	:	triol IV	=	26 %	triol V	=	24 %
m/e 101 $\longrightarrow$ m/e 83	:	"	=	74 %	"	=	76 %.

La similitude d'intensités entre les deux composés et la répartition observée montrent qu'une équilibration totale des 8 atomes H formant l'ion $(M - H_2O)^{+}$ est possible ; la répartition théorique serait la suivante :

m/e 101 $\longrightarrow$ m/e 82	=	25 %
m/e 101 $\longrightarrow$ m/e 83	=	75 %.

Ces considérations nous amènent à proposer, pour la formation de cet ion $(M - 2 H_2O)^{+}$, deux mécanismes différents, suivant que l'ion qui lui donne naissance a été formé par élimination de H_2O entre hydroxyles ou entre un hydroxyle et un atome H du cycle (respectivement mécanismes (a) et (b) de la première déshydratation) :

- 1.- les atomes H des ions formés par (a) s'équilibrent, puis l'ion formé perd H_2O par une transition métastable ;
- 2.- Il n'y a pas d'équilibration dans les ions formés par (b), qui perdent H_2O par élimination entre les deux hydroxyles restants (sans montrer de pic métastable).

A l'aide des valeurs des contributions des mécanismes (a) et (b) (respectivement 60 % et 40 %, calculées plus haut), nous avons pu calculer, pour chaque ion m/e 100, 101, 102 de IV et V, la proportion de l'ion où il y a équilibration et celle qui éliminera la deuxième molécule d'eau entre hydroxyles. A l'aide de ces nouvelles données, nous avons ensuite calculé la distribution des ions m/e 82 et m/e 83 dans IV et V. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-40.

Composé	m/e 82		m/e 83	
	Calc	Mes	Calc	Mes
IV	41	43	59	57
V	76	76	24	24

Tableau III-40. Formation de $(M - 2 H_2O)^{+}$. Comparaison intensités calculées - Intensités mesurées.

La bonne concordance que nous avons obtenue entre valeurs calculées et valeurs mesurées semble indiquer que notre hypothèse est valable. Nous avons pu mettre en évidence des mécanismes analogues dans la formation de l'ion m/e 82 chez les cyclopentane-triols-1,2,3 (v. p. 116).

La perte d'un atome H par l'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$ est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 80,0$ ($m_{calc}^* = 80,01$). On trouve chez IV un pic métastable à $m_{mes}^* = 79,0$, correspondant à la transition m/e 83 $\rightarrow$ m/e 81 ($m_{calc}^* = 79,05$) : l'atome d'hydrogène de C(4) fait donc partie de cette élimination, et il est probable, comme c'était le cas chez les triols-1,2,3, que les atomes H de l'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$ soient éliminés statistiquement.

2) Région m/e 71 à m/e 74.

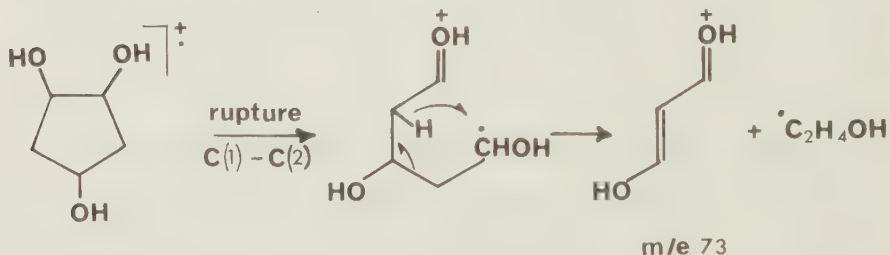
La haute résolution montre pour cette région la présence d'ions mono-oxygénés : m/e 71 (82 %) et m/e 72, et dioxygénés : m/e 71 (18 %), m/e 73 et m/e 74.

Les deux transitions m/e 100 $\rightarrow$ m/e 71 et m/e 100 $\rightarrow$ m/e 72 sont signalées par des pics métastables. Les deux ions monooxygénés m/e 71 et m/e 72 sont donc formés principalement par perte de $CHO^{\bullet}$ et CO par l'ion $(M - H_2O)^{+}$. L'examen du déplacement de m/e 71 dans le spectre enregistré en haute résolution montre que la substance

IV élimine 41 % de CDO^+ et 59 % de CHO^+ : les trois atomes de carbone porteurs d'hydroxyles pourraient être équivalents.

L'ion m/e 73, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, était absent dans le spectre des triols-1,2,3 (v. p. 115). Nous avons vu plus haut (v. p. 79) que sa formation chez les diols et les triols nécessite la présence de deux hydroxyles non voisins : cette condition est remplie avec les triols-1,2,4 et les diols-1,3 (v. p. 74), mais non avec les triols-1,2,3 (v. p. 115) et les diols-1,2 (v. p. 62).

De façon analogue à ce que nous avons proposé pour le cyclopentane-diol-1,3 (v. p. 79), le schéma suivant tient compte du déplacement à 100 % de m/e 73 à m/e 74 dans le spectre de IV :



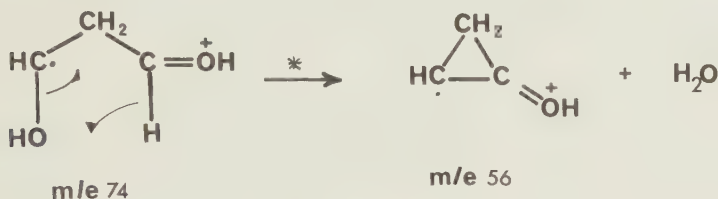
L'ion de masse m/e 74 se déplace aussi à 100 % à m/e 75 dans le spectre de IV ; on peut proposer pour cet ion un schéma analogue à celui que nous avons indiqué pour la formation de m/e 73, mais sans transfert d'un atome H de C(5) à C(2).

3) Région m/e 53 à m/e 58.

Les ions de cette région se répartissent entre ions hydrocarbonés : m/e 53, 54 et 55 (22 %) et ions oxygénés : m/e 55 (78 %), 56, 57 et 58.

Les ions oxygénés sont surtout représentés par les deux ions m/e 56 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$) et m/e 57 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$). L'ion m/e 56 était beaucoup moins intense chez les triols-1,2,3 (v. p. 115), ce qui constitue une diffé-

rence importante entre les deux séries de composés. On trouve à $m_{\text{mes}}^* = 42,4$ un pic métastable pouvant correspondre à une déshydratation de l'ion m/e 74 ($m_{\text{calc}}^* = 42,38$) :



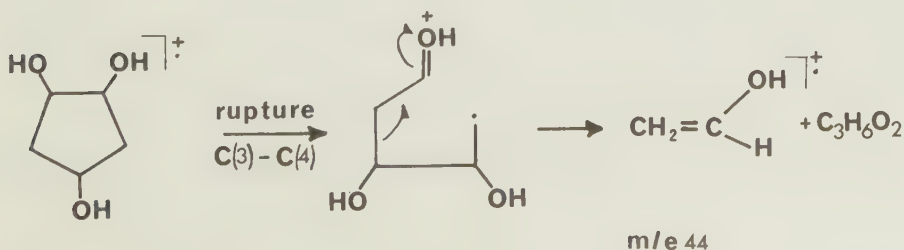
Ce mécanisme s'accorderait avec le déplacement de l'ion m/e 56 à m/e 57 (env. 50 %) dans le spectre du composé IV. Nous n'avons par contre pas pu trouver de mécanisme satisfaisant expliquant le déplacement (env. 75 %) de m/e 57 à m/e 58 dans le spectre de IV.

Nous ne disposions pas de données suffisantes pour trouver les mécanismes de formation des ions hydrocarbonés.

4) Région m/e 39 à m/e 45.

A part les ions hydrocarbonés habituels (m/e 39, 41), on trouve dans cette région trois ions importants, m/e 43, 44 et 45.

La haute résolution montre en particulier un déplacement pratiquement complet des deux ions $C_2H_3O^+$ (71 % de m/e 43) et $C_2H_4O^+$ (m/e 44) à respectivement m/e 44 et m/e 45 dans le spectre de IV. L'ion de masse 44, en particulier, est caractéristique des alcools cycliques et doit se former ici selon le schéma suivant :



5) Schéma de fragmentation et conclusions.

Le schéma de fragmentation représenté dans la figure III-28 tient compte des discussions précédentes et des transitions métastables observées et données dans le tableau III-37.

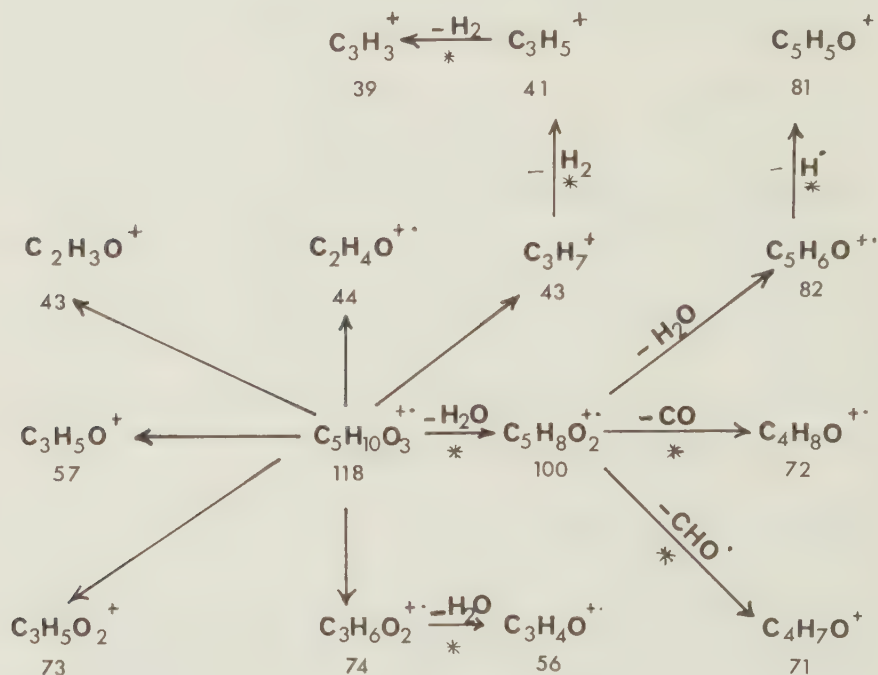
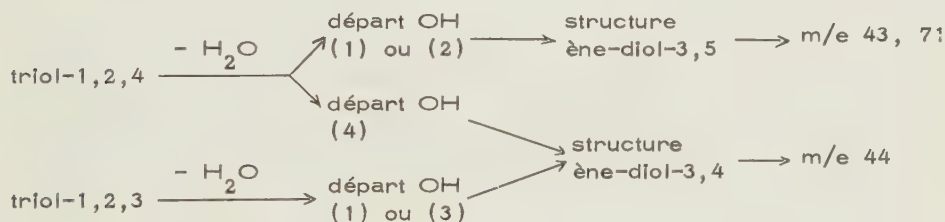


Figure III-28. Mécanisme de fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,4.

Nous avons pu identifier les mécanismes qui forment quelques-uns des ions les plus importants de ces triols-1,2,4. Nous avons constaté que le déplacement d'un hydroxyle de la position 3 à la position 4 modifie profondément la fragmentation ; il n'est pas toujours possible de trouver une explication simple à ces modifications. Nous avons pu relier en effet la présence des ions m/e 56, 73 et 74 à la présence

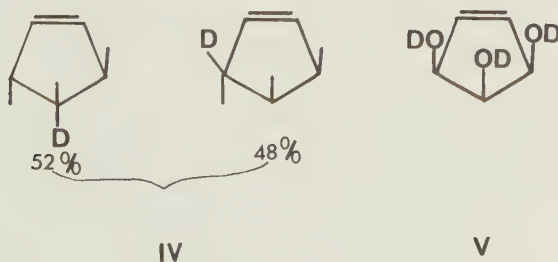
du groupe $-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$, mais nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante concernant la présence des ions abondants m/e 43 et 71. On remarquera cependant que ces deux ions sont aussi importants dans les spectres de masse des cyclopentène-diols-3, 5 (v. p. 95) ; il est possible qu'une des structures de l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^+$ des triols-1,2,4 corresponde à une structure de l'ion moléculaire des cyclopentène-diols-3,5 et qu'une autre soit semblable à l'une de celles de l'ion moléculaire des cyclopentène-diols-3,4 (v. p. 86) ; cette dernière structure pourrait également résulter d'une déshydratation de l'ion moléculaire des cyclopentane-triols-1,2,3 :



III. 3. 5. 4. Etude des CYCLOPENTENE-TRIOLS-3,4,5.



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 5. 4. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

La préparation du mélange des cyclopentène-triols-3,4,5-(D₁-4) et -(D₁-5) (IV) a été décrite ailleurs (v. p. 111).

En échangeant plusieurs fois les protons hydroxylques du cyclopentène-triol-3,4,5/0 (I) avec D₂O, nous n'avons obtenu qu'un composé V montrant pour l'ion $(M - H_2O)^{+}$, m/e 98, un déplacement d'environ 65 % à m/e 99. Les cyclopentène-triols-3,4,5 ne présentent pas d'ion moléculaire : on ne peut donc pas déterminer la composition isotopique de V. Si cependant on admet que l'élimination d'eau se fait principalement entre groupes hydroxyles, comme c'est le cas chez les cyclopentane-triols saturés, on aura au mieux la composition suivante :

25 % d ₁	50 % d ₂	25 % d ₃
---------------------	---------------------	---------------------

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

Introduction directe :

- substance : température ambiante
- source : cathode enclenchée juste avant la mesure

Haute résolution : appareil SM1-B

source : 180 °

Introduction directe (température ambiante)

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 5. 4. 2. Discussion des résultats.

Nous avons rencontré avec ces triols insaturés les mêmes problèmes qu'avec les triols saturés, soit un manque important de reproductibilité dans l'enregistrement des spectres. Pour cette raison, nous n'avons pas non plus fait d'étude comparative entre les spectres des isomères I à III, qui sont cependant très voisins. Les spectres de III à 70 eV et à 12 eV sont représentés dans les figures III-29 et III-30, tandis que la liste des transitions métastables est donnée dans le tableau III-41.

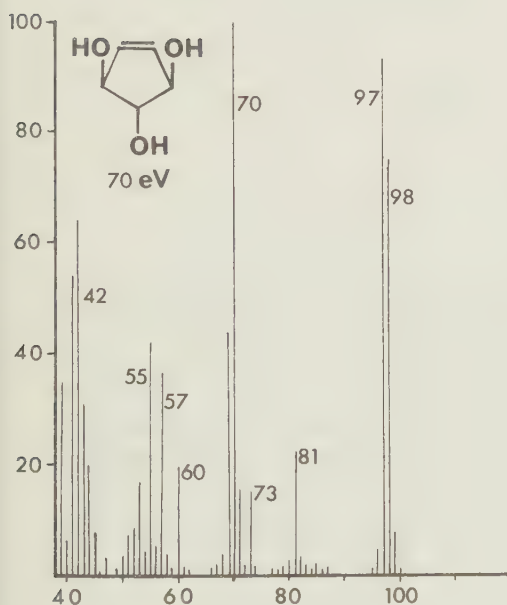


Fig. III-29. Spectre de masse du cyclopentène-triol-3,5/4 (70 eV).

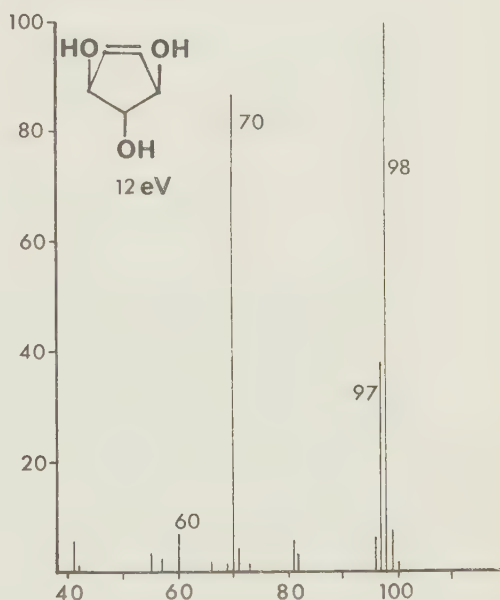


Fig. III-30. Spectre de masse du cyclopentène-triol-3,5/4 (12 eV).

m_1	41	97	98	98	99	116	98
m_2	39	69	70	80	81	98	97
m_{mes}^*	37,2	49,2	50,1	65,3	66,3	82,8	96,0
m_{calc}^*	37,10	49,08	50,00	65,31	66,27	82,79	96,01

Tableau III-41. Transitions métastables chez les cyclopentène-triols-3,4,5.

Nous n'avons pas pu obtenir des composés marqués de qualité suffisante pour étudier avec précision le mécanisme de fragmentation des cyclopentène-triols. Les quelques conclusions que nous avons pu tirer sont rassemblées plus loin.

1) Déshydratations.

a) Perte de la première molécule d'eau.

Bien que totalement absent du spectre, l'ion moléculaire perd une molécule d'eau, réaction confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 82,8$ ($m_{calc}^* = 82,79$). Le spectre à 12 eV de IV montre un déplacement complet de l'ion m/e 98, $(M - H_2O)^{+ \cdot}$, à m/e 99 : les hydrogènes carbinoliques ne sont par conséquent pas touchés par cette déshydratation, et il est probable que celle-ci se fasse principalement entre groupes hydroxyles, comme nous l'avons mis en évidence chez les triols-1,2,3 saturés.

L'ion $(M - H_2O)^{+ \cdot}$ est accompagné d'un ion $(M - H_2O - H)^{+ \cdot}$ très important, à m/e 97 (env. 120 % du signal m/e 98 à 70 eV, env. 38 % à 12 eV). La transition m/e 98 $\rightarrow$ m/e 97 est confirmée par un pic métastable ; on trouve chez les deux composés deutériés IV et V un pic métastable à $m_{mes}^* = 95,0$ ($m_{calc}^* = 95,04$) correspondant à la perte d'un atome D $^{\cdot}$ par l'ion m/e 99 $C_5H_5DO_2^{+ \cdot}$: il est possible qu'on ait une équilibration des atomes d'hydrogène de

l'ion $(M - H_2O)^{+}$, comme nous avons pu le mettre en évidence dans d'autres composés.

b) Perte de la deuxième molécule d'eau.

Le signal à m/e 80, dû à l'ion $(M - 2 H_2O)^{+}$ lui-même, est très faible, mais remplacé par un signal plus important à m/e 81, formé par l'ion $(M - H_2O - OH)^{+}$. Les déplacements de cet ion chez les composés marqués IV et V montrent que l'hydroxyle de l'ion $(M - H_2O)^{+}$ est effectivement éliminé :

- pas de déplacement dans le spectre de V ;
- déplacement à 100 % à m/e 82 dans le spectre de IV.

On a trouvé dans le spectre de I un pic métastable pouvant correspondre à la transition m/e 99 $\rightarrow$ m/e 81 : $m_{mes}^* = 66,3$ ($m_{calc}^* = 66,27$).

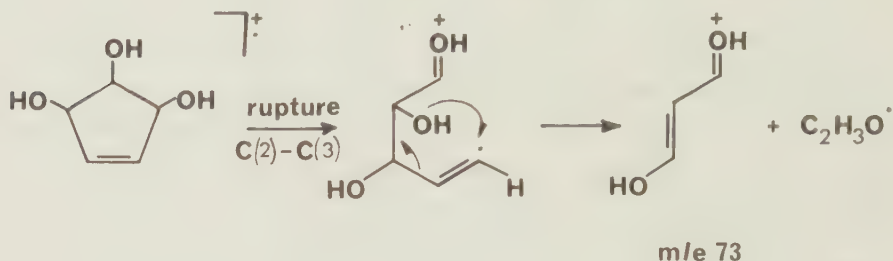
2) Région de m/e 70.

L'ion m/e 70 est formé par décarbonylation de l'ion $(M - H_2O)^{+}$. Cette transition est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 50,1$ ($m_{calc}^* = 50,00$). Le déplacement de cet ion dans les spectres des composés deutériés est conforme à ce mécanisme. En particulier, l'intensité relative des pics métastables correspondant aux deux transitions m/e 99 $\rightarrow$ m/e 71 et m/e 98 $\rightarrow$ m/e 70 dans le spectre de V sont dans le même rapport que les ions $(M - H_2O)^{+}$ et $(M - DHO)^{+}$ (65% - 35%), à respectivement $m_{mes}^* = 50,0$ et 51,0 ($m_{calc}^* = 50,00$ et 50,92).

La haute résolution montre que l'ion m/e 71 est principalement $C_2H_3O_2^+$, qui peut provenir de la perte de C_2H_2 par l'ion m/e 97 ($C_5H_5O_2^+$) ; nous n'avons cependant pas relevé de pic métastable pouvant correspondre à cette transition ($m_{calc}^* = 49,08$).

L'ion m/e 73 est très souvent bien marqué chez les composés polyhydroxylés. Alors qu'il était absent chez les triols-1,2,3 (v. p.115) saturés, on le retrouvait chez les triols-1,2,4 (v. p. 126). Chez

les triols insaturés, sa formation n'est associée à aucun pic métastable, mais les déplacements qu'il subit dans les spectres des composés deutériés montrent qu'il doit se former de la façon suivante :



Il est étonnant que l'on observe cet ion m/e 73 chez les triols insaturés, alors qu'il était absent chez les triols-1,2,3 saturés ; on pourrait en effet proposer, pour ces derniers composés, un mécanisme analogue à celui que nous donnons plus haut, avec élimination dans ce cas d'un fragment neutre $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ par l'ion moléculaire. Nous pensons que la formation de cet ion chez les triols insaturés suit une voie différente de celle que nous avons mis en évidence chez les triols saturés -1,2,4 ou chez les diols-1,3 ; le mécanisme de formation de cet ion doit plutôt se comparer au mécanisme qui lui donne naissance chez les tétrols et les pentols (v. plus loin p. 147 et 156), où une origine thermique n'est pas exclue.

3) Région m/e 50 à m/e 60.

Cette région comprend plusieurs ions importants : des ions hydrocarbonés : m/e 51, 52, 53 , et des ions monooxygénés : m/e 55, 56, 57 , et d'oxygénés : m/e 60.

Les ions m/e 55 et m/e 57 donnent des signaux intenses. Chez les autres polyols de cette série, leur mécanisme de formation est souvent compliqué, et ici non plus nous n'avons pas pu le mettre en évidence. L'ion m/e 57 en particulier doit se former après plusieurs migrations d'atomes d'hydrogène.

On retrouve l'ion $C_2H_4O_2^{+}$ à m/e 60 : cet ion est présent chez tous les composés polyhydroxylés vicinaux.

4) Région m/e 39 à m/e 45.

On trouve dans cette région des ions hydrocarbonés : m/e 39, 41, 42 (50 %), 43 (17 %), et des ions oxygénés : m/e 42 (50 %), 43 (83 %).

La formation des ions hydrocarbonés nécessite des transferts d'atomes d'hydrogène. L'ion m/e 42, important, est généralement abondant dans les spectres des cétones cycliques /81/. Par haute résolution,

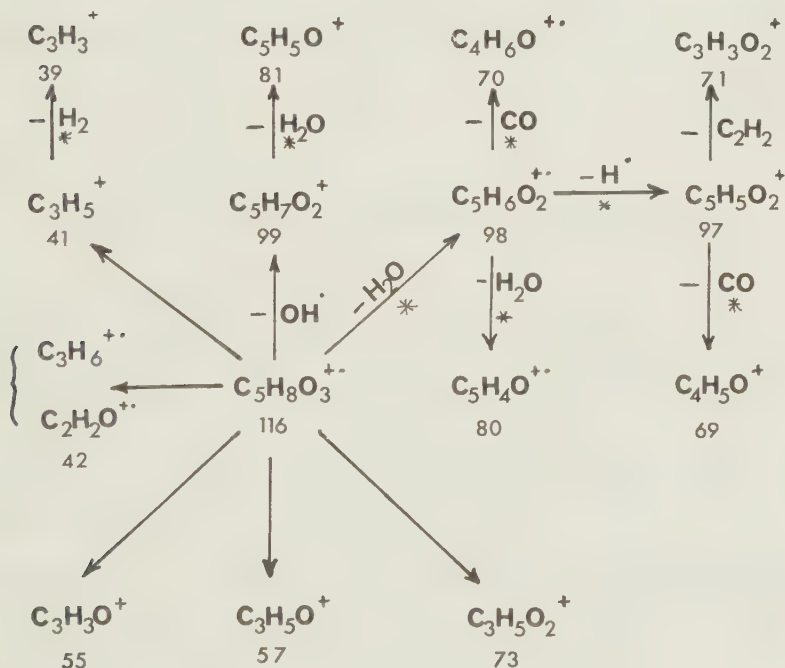


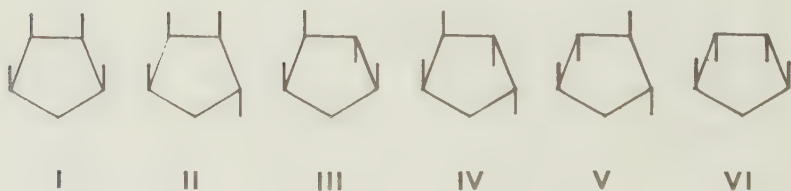
Figure III-31. Schéma de fragmentation des cyclopentène-triols-3,4,5.

Beynon & col. /82/ ont montré que chez la cyclopentanone elle-même cet ion (22 % du pic de base m/e 55) était formé pour 50 % par $C_2H_2O^+$ et pour 50 % par $C_3H_6^+$. Il est probable que l'ion précurseur de m/e 42 chez les cyclopentène-triols-3,4,5 ait une structure cétonique ou énolique : une étude de la cyclopentane-dione-1,3 /83/ a montré que m/e 42 constituait le 84 % du pic de base m/e 98 (chez le cyclopentène-triol-3,5/4 : 85 %). Quoique avec des intensités souvent très différentes, on retrouve chez cette substance plusieurs ions des triols insaturés I à III : m/e 97, 70, 69, 55, 42.

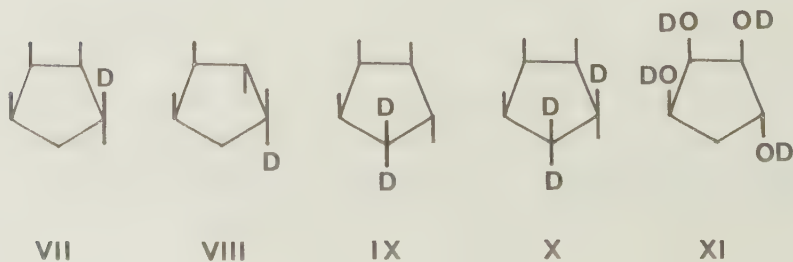
5) Mécanisme de fragmentation.

Le schéma de fragmentation donné dans la figure III-31 a été établi principalement à l'aide des transitions métastables signalées dans le tableau III-41.

III. 3. 5. 5. Etude des CYCLOPENTANE-TETROLS.



Composés marqués synthétisés :



III. 3. 5. 5. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

Les dibenzoyloxy-3,4-trans-cyclopentènes deutériés préparés précédemment (v. p. 72) ont été traités par OsO_4 selon les indications de Wolczunowicz /84/. Les dibenzoyloxy-diols formés ont été benzoylés /84/, puis, par cristallisation fractionnée des dérivés formés, nous avons obtenu des tétrabenzoyloxy-1,2,3/4- et -1,2,4/3-cyclopentanes deutériés (env. 75 % et 25 % respectivement), dont l'hydrolyse dans les conditions habituelles /66/ nous a fourni, après recristallisations dans un mélange éther de pétrole - alcool absolu, les polyols suivants : cyclopentane-tétrols-1,2,3/4-(D₁-4) (VII), -(D₂-5,5) (IX), -(D₃-4,5,5) (X), cyclopentane-tétrol-1,2,4/3-(D₁-4) (VIII). Les tétrols-1,2,4/3 di- et trideutériés (stéréoisomères de IX et X) n'ont pas été préparés, les dérivés tétrabenzoylés correspondants n'ayant pas été obtenus en quantités suffisantes.

Le composé XI a été obtenu par échanges de II avec D_2O .

Composition isotopique :

Composés VII à X : les cyclopentane-tétrols ne montrant pas d'ion moléculaire intense, nous avons admis pour ces composés la même composition isotopique que celle des cyclopentène-diols-3,4-trans correspondants (v. p. 85) formés par hydrolyse des dibenzoyloxy-3,4-trans-cyclopentènes utilisés pour la synthèse de VII à X.

Composé XI : si on fait l'hypothèse que la première molécule d'eau est éliminée entre hydroxyles, on peut estimer, à partir des déplacements de l'ion $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^{+}$, la composition isotopique de XI à environ :

18 % d₁ 32 % d₂ 32 % d₃ 16 % d₄.

Malgré des échanges répétés, nous n'avons pu obtenir une meilleure composition.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

introduction directe

source : cathode enclenchée juste avant la mesure

Haute résolution : appareil SM1-B

introduction directe

- substance : 90 °

- source : 200 °

pouvoir de résolution : 11 000

III.3.5.5.2. Discussion des résultats.

Les spectres de masse de II à 70 eV et à 12 eV sont donnés dans les figures III-32 et III-33 respectivement.

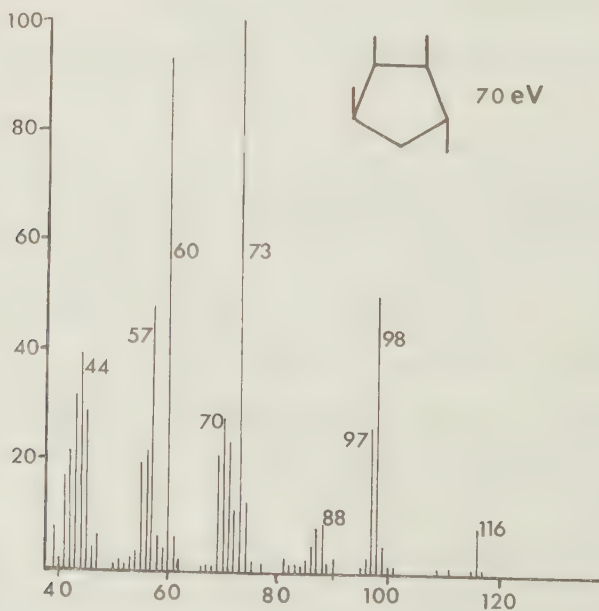


Figure III-32. Spectre de masse du cyclopentane-térol-1,2,3/4 (70 eV).

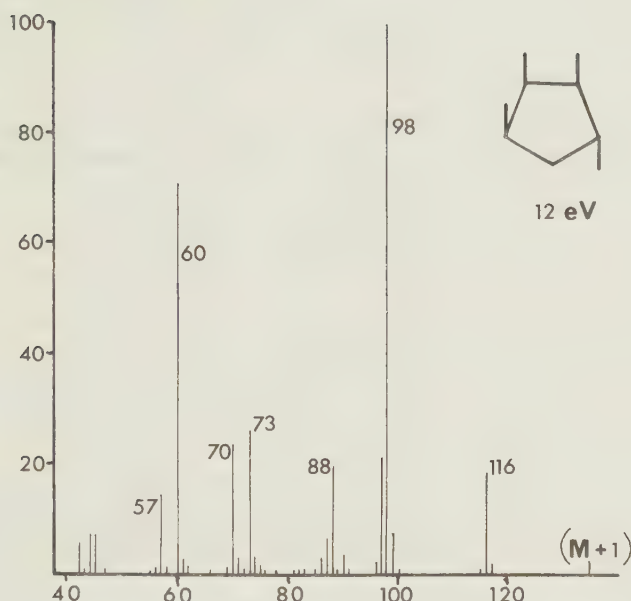


Figure III-33. Spectre de masse du cyclopentane-tétraol-1,2,3/4 (12 eV).

1) Région de l'ion moléculaire et déshydratations.

L'ion moléculaire, absent ou très faible, est remplacé par un ion $(M + 1)^+$ bien marqué. Cet ion $(M + 1)^+$ est souvent présent chez les composés polyhydroxylés /10, 36/.

La perte d'une première molécule d'eau par l'ion moléculaire fournit l'ion m/e 116. Cet ion se déplace régulièrement dans les spectres des substances deutériées, si bien qu'on peut affirmer que cette élimination se fait entièrement entre hydroxyles, comme nous l'avions supposé plus haut, et comme cela a été mis en évidence chez des substances analogues /10/. L'ion $(M + 1)^+$ perd également H_2O : cette transition est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 101,5$ ($m_{calc}^* = 101,40$).

Un pic métastable à $m_{mes}^* = 82,8$ ($m_{calc}^* = 82,79$) confirme la perte d'une deuxième molécule d'eau pour former l'ion m/e 98 $(M - 2 H_2O)^+$.

Les déplacements de masse de cet ion et les pics qui lui sont associés dans les spectres des composés deutériés permettent de faire les constatations suivantes :

1.- L'examen des pics métastables provenant des ions formés par la perte de la première molécule d'eau chez le composé XI montre qu'il existe au moins trois processus :

- (a)- élimination entre les deux hydroxyles restant dans l'ion $(M - H_2O)^{+}$: env. 30 % ;
- (b)- élimination entre un groupe hydroxyle de $(M - H_2O)^{+}$ et un atome d'hydrogène du cycle : env. 51 % ;
- (c)- élimination ne faisant pas intervenir d'atome d'hydrogène hydroxylique : env. 19 %.

Ce mécanisme compliqué est confirmé par la présence des ions $(M - H_2O - DHO)^{+}$ importants dans les spectres des substances deutériées VII à IX, et par l'ion m/e 99 très intense dans le spectre de XI (chez cette dernière substance, cet ion ne peut en effet être formé que par perte de H_2O par m/e 117 ou par perte de DHO par m/e 118).

2.- L'hydrogène du cycle impliqué dans l'élimination provient en partie des positions 1, 4, et 5 : on trouve dans VII, VIII et IX des pics métastables confirmant la perte de DHO par l'ion $(M - H_2O)^{+}$. En ce qui concerne les deux composés monodeutériés VII et VIII, on assiste à un effet isotopique non négligeable : le rapport des intensités $(m/e 98)/(m/e 99)$ est très différent chez les deux composés : 0,63 chez VII, 0,27 chez VIII, et ce fait est prouvé par les intensités respectives des pics métastables correspondant aux transitions qui forment ces ions.

Les ions $(M + 1 - H_2O)^{+}$ et $(M - H_2O)^{+}$ peuvent également perdre respectivement H_2O et $OH^{\cdot}$, comme le confirment des pics métastables :

m/e 117 $\longrightarrow$ m/e 99	$m_{mes}^* = 83,8$	$m_{calc}^* = 83,77$
m/e 116 $\longrightarrow$ m/e 99	" = 84,4	" = 84,49.

2) Décarbonylations.

Les 2 ions $(M - H_2O)^{+ \cdot}$ et $(M - 2 H_2O)^{+ \cdot}$, à m/e 116 et m/e 98, peuvent perdre chacun une molécule de CO pour former respectivement les ions m/e 88 et m/e 70. On trouve en effet des pics métastables confirmant les transitions m/e 98 $\rightarrow$ m/e 70 et m/e 116 $\rightarrow$ m/e 88. L'ion m/e 70 provient partiellement de m/e 88 par perte de H_2O :

$$m/e \text{ 88} \rightarrow m/e \text{ 70} \quad m_{mes}^* = 55,8 \quad m_{calc}^* = 55,68.$$

Les deux ions m/e 70 et m/e 88 sont normalement déplacés chez les substances deutériées.

A 70 eV, m/e 70 et m/e 88 sont accompagnés des ions m/e 69 et m/e 87 importants. On trouve des pics métastables montrant que m/e 69 est formé aussi bien par perte d'un atome $H^{\cdot}$ par m/e 70 ($m_{mes}^* = 68,0$, $m_{calc}^* = 68,0$), que par perte de $CHO^{\cdot}$ par m/e 98 ($m_{mes}^* = 48,6$, $m_{calc}^* = 48,58$). On ne trouve pas les pics métastables correspondant à des transitions équivalentes pour la formation de m/e 87 à partir de m/e 88 et de m/e 116.

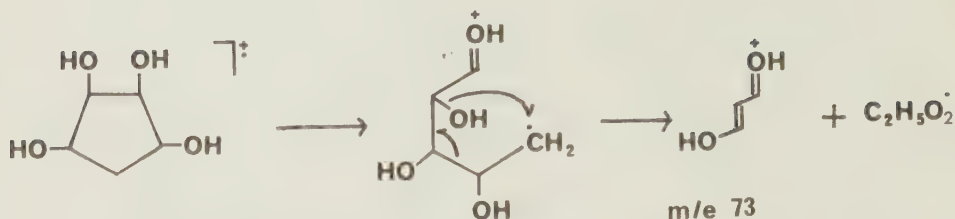
3) Formation de m/e 73.

L'ion m/e 73 est très important chez les tétrols, les pentols et chez les oses. Dans certaines substances, telles les inositols /10/, des pics métastables associés à sa formation ont été observés. Nous n'en avons décelé aucun chez les cyclopentane-tétrols. Il semble que cet ion provienne, en tout cas en partie, d'une dégradation thermique de la molécule avant l'ionisation par impact électronique.

Les spectres des composés deutériés ont toutefois permis d'identifier les positions qui participent à la formation de m/e 73 ; chez les cyclopentane-tétrols, on pouvait proposer 2 mécanismes distincts :

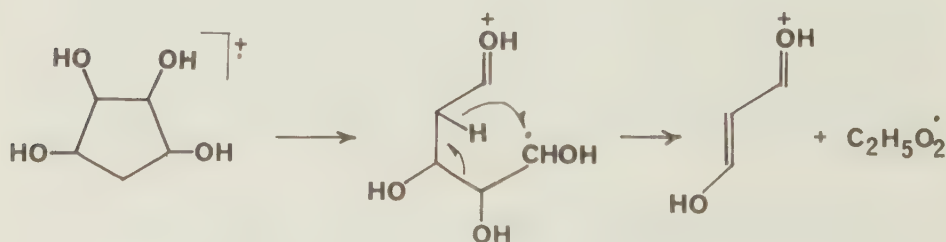
mécanisme (a) :

(migration d'un groupe hydroxyle)



mécanisme (b) :

(migration d'un atome H)



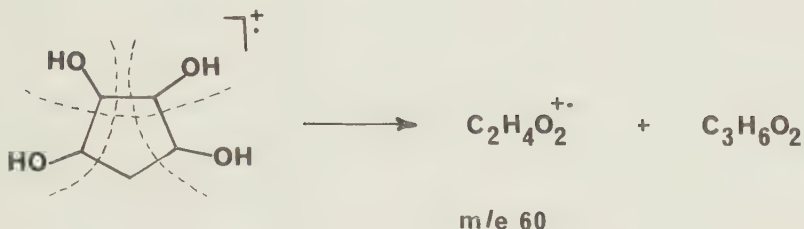
Le mécanisme de type (a) (transfert d'hydroxyle) a lieu chez les cyclopentène-triols (v. p. 140), tandis que le mécanisme (b) (transfert d'un atome H) a été mis en évidence chez les cyclopentane-triols-1,2,4 (v. p. 132) et chez les cyclopentane-diols-1,3 (v. p. 79).

Le signal de masse m/e 73 se déplace à env. 50 % à m/e 74 dans le spectre de VIII, mais reste à m/e 73 dans le spectre de IX. Il est par conséquent évident qu'il se forme selon le mécanisme (a).

4) Formation de m/e 60.

L'ion de masse m/e 60 n'est pas déplacé dans le spectre de IX. Par contre, il est déplacé de 20 à 30 % dans les spectres de VIII

et X, ce qui devrait montrer que l'élimination se fait de la façon suivante :



5) Région de m/e 55 à m/e 60.

Les principaux ions de cette région sont monoxygénés : m/e 55, 56, 57, 58 (82 %) et 59 (45 %), ou dioxygénés : m/e 58 (18 %), 59 (55 %) et 60.

L'examen des spectres des substances deutériées ne nous a pas permis d'élucider leur mécanisme de formation.

6) Schéma de fragmentation et conclusions.

Les transitions métastables dont nous donnons la liste dans le tableau III-42 permettent de proposer le schéma de fragmentation représenté dans la figure III-34.

A l'aide de quelques substances marquées, nous avons pu élucider le mécanisme de formation des principaux ions de la fragmentation des cyclopentane-tétrols. La comparaison entre isomères est effectuée plus loin (chap. III. 3. 4. 3.).

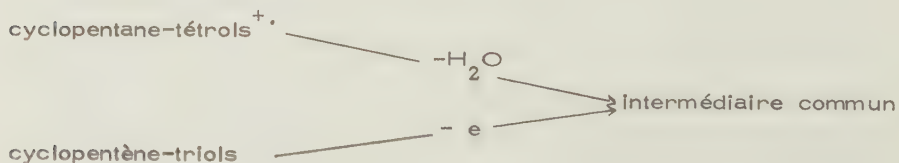
Nous avons vu que la plupart des ions pouvaient être expliqués par des suites de déshydratations et de décarbonylations, transitions généralement confirmées par des pics métastables. Celles-ci sont par contre absentes pour la formation de m/e 60 et m/e 73, ions qui peuvent avoir une origine partiellement thermique /70/.

m_1	41	98	98	87	88	116
m_2	39	69	70	69	70	88
m_{mes}^*	37,2	48,6	50,1	54,9	55,8	66,8
m_{calc}^*	37,10	48,58	50,00	54,72	55,68	66,76
m_1	70	116	117	116	98	135
m_2	69	98	99	99	97	117
m_{mes}^*	68,0	82,8	83,8	84,4	96,0	101,4
m_{calc}^*	68,01	82,79	83,77	84,49	96,01	101,40

Tableau III-42. Transitions métastables chez les cyclopentane-tétrois.

Il nous a paru intéressant de comparer les spectres des cyclopentane-tétrois avec ceux des cyclopentène-triols (v. p. 137) et ceux d'un isomère, le déoxyribose /85/.

L'ion moléculaire des cyclopentène-triols a la même formule que l'ion $(M - H_2O)^+$ des cyclopentane-tétrois : on peut faire l'hypothèse qu'il existe en partie une structure commune à cet ion m/e 116 chez les deux composés. Nous avons montré plus haut que la perte de la première molécule d'eau par les tétrois se faisait exclusivement entre groupes hydroxyles : une structure "cyclopentène-triol" ne peut donc être proposée, mais plutôt un intermédiaire commun :



On retrouve bien plusieurs ions importants communs, tels m/e 57, 60, 70, 73, 97 et 98, mais rien ne prouve que ces ions se sont formés de la même façon chez les deux sortes de composés : on

les retrouve avec une grande intensité dans les spectres du déoxy-ribose, isomère des tétrols ; ils apparaissent plutôt comme une constante, non d'une structure donnée, mais des composés polyhydroxylés en C_5 .

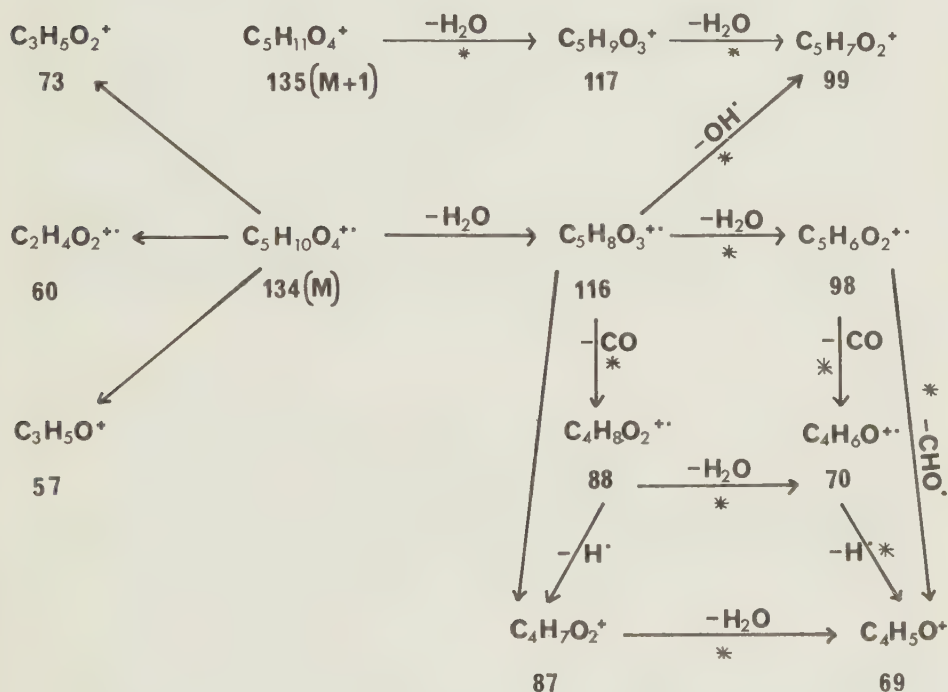


Figure III-34. Schéma de fragmentation des cyclopentane-tétrols.

III.3.5.5.3. Fragmentation des cyclopentane-tétrols et stéréoisomérisation.

Nous avons déjà discuté, au chap. II. 2. 3., la relation stéréoisomérisation - spectrométrie de masse ; en particulier, diverses études /10, 17, 18/ avaient montré qu'une disposition axiale de l'hydroxyle dans la conformation préférentielle d'un (poly)alcool cyclique favorisait l'élimination d'une molécule d'eau.

L'analyse conformationnelle des dérivés du cyclopentane est beaucoup plus difficile que celle des dérivés du cyclohexane. En effet, la pseudorotation modifie sans cesse la conformation de la molécule, et il faut souvent recourir à des transformations chimiques pour effectuer une description conformationnelle de la substance étudiée /6/. C'est ainsi qu'en l'absence de données spectroscopiques détaillées, on ne peut attribuer "a priori" une conformation donnée à un dérivé du cyclopentane, alors que dans la série des inositols, par exemple, il a été prouvé que les conformations les plus stables sont celles qui ont le maximum d'hydroxyles en position équatoriale /86/. En ce qui concerne les cyclopentane-tétrols, on peut toutefois s'attendre à distinguer certaines "catégories", selon la position relative des groupes hydroxyles. Quelques possibilités sont données dans le tableau III-43,

Tétrol	Nombre d'hydroxyles :			
	<u>cis</u> total	<u>cis</u> voisins	<u>cis</u> 1 - 3	<u>cis</u> 1 - 4
I	4	4	2	1
II	3	3	1	0
III	3	2	1	1
IV	2	2 + 2 = 4	0	0
V	2	0	2	0
VI	2	2	0	1

Tableau III-43, Positions relatives des groupes hydroxyles chez les cyclopentane-tétrols.

1) Réactions de déshydratations.

Nous avons essayé d'étendre aux cyclopentane-tétrols la règle d'élimination d'eau proposée pour les cyclohexane-polyols /10/. Ne pouvant parler ici de conformation préférentielle à cause du phéno-

mène de pseudorotation, nous avons généralisé aux cyclopentane-tétrols la constatation de MacDonald & col. /18/, selon laquelle une disposition "cis" des hydroxyles favorise l'élimination d'eau entre eux.

Les cyclopentane-tétrols éliminent successivement deux molécules d'eau. La règle ci-dessus peut être appliquée à la première déshydratation, car nous avons montré plus haut que celle-ci se faisait principalement entre hydroxyles. L'intensité de la deuxième déshydratation ne doit plus dépendre de la position relative des groupes OH, car nous avons vu que cette réaction suivait une voie beaucoup plus compliquée que la perte de la première molécule d'eau.

Afin de pouvoir "doser" l'effet de la position relative des groupes OH sur ces éliminations, nous n'avons arbitrairement considéré que deux effets :

- 1.- effet d'une disposition "cis" de 2 OH voisins ;
- 2.- effet du nombre de groupes OH tous "cis".

Pour ces deux effets, l'élimination de la première molécule d'eau doit être maximale pour I et minimale pour V (voir tableau III-43). Nous avons rassemblé les résultats concernant ces éliminations d'eau dans le tableau III-44.

Tétrol	Int. (% Σ_{39})				100 $\frac{\text{Int (m/e 116)}}{\text{Int (m/e 98)}}$	
	m/e 116		m/e 98		12 eV	70 eV
	12 eV	70 eV	12 eV	70 eV		
I	4,2	1,4	27,2	<u>10,1</u>	<u>15,4</u>	<u>13,9</u>
II	5,9	1,1	27,2	7,0	21,7	17,7
III	5,7	1,1	27,2	6,7	21,0	16,4
IV	5,7	1,2	<u>23,5</u>	6,4	<u>24,3</u>	18,8
V	<u>0,4</u>	<u>0,9</u>	28,4	7,6	<u>1,4</u>	<u>11,8</u>
VI	<u>2,6</u>	<u>0,4</u>	<u>35,3</u>	<u>9,8</u>	<u>7,4</u>	<u>4,1</u>

Tableau III-44. Eliminations d'eau chez les cyclopentane-tétrols.

A 12 eV, l'élimination de la première molécule d'eau paraît favorisée lorsque les OH sont en position "cis" : on observe effectivement une élimination minimale pour les composés V et VI. A 70 eV, le phénomène est beaucoup moins net, et les différences ont tendance à se niveler avec l'augmentation d'énergie des électrons.

2) Autres réactions.

Alors que les interactions spatiales peuvent influencer les déshydratations, des considérations énergétiques /14/ plus subtiles vont jouer un rôle important dans d'autres éliminations. Certaines réactions seront directement influencées par la stabilité de l'ion moléculaire ou de la molécule elle-même, si l'on n'exclut pas une origine partiellement thermique pour quelques ions, tels m/e 60 et m/e 73, par exemple.

On donne dans le tableau III-45 une comparaison de l'intensité de quelques ions.

Tétrol	Intensités (% Σ_{39})						R*	
	m/e 57		m/e 60		m/e 73			
	12 eV	70 eV	12 eV	70 eV	12 eV	70 eV	12 eV	70 eV
I	4,8	8,2	21,8	15,7	7,6	14,6	287	108
II	4,0	7,4	19,3	15,2	7,0	15,3	276	99
III	<u>2,4</u>	<u>5,0</u>	<u>11,5</u>	<u>8,3</u>	<u>6,2</u>	<u>11,4</u>	<u>186</u>	<u>73</u>
IV	4,1	8,4	19,9	16,5	7,6	14,1	262	117
V	3,7	6,3	<u>14,2</u>	<u>11,0</u>	<u>12,1</u>	16,9	<u>117</u>	<u>65</u>
VI	<u>2,0</u>	<u>4,8</u>	<u>7,8</u>	<u>8,1</u>	<u>13,1</u>	<u>20,2</u>	<u>60</u>	<u>40</u>

* $R = 100 \cdot \text{Int.}(m/e 60) / \text{Int.}(m/e 73)$

Tableau III-45. Comparaison de l'intensité de quelques ions des cyclopentane-tétrols (appareil CH-4).

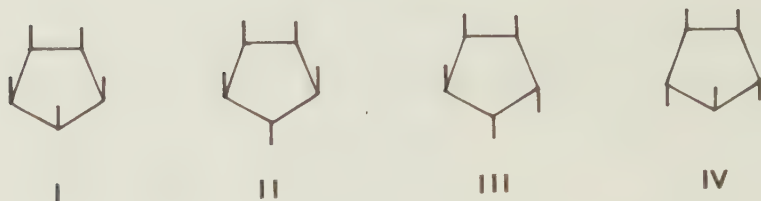
La comparaison entre intensités telle que nous la présentons dans le tableau III-45 ne reste évidemment valable que si les spectres sont enregistrés avec le même appareil et dans des conditions aussi voisines que possible. Tous les spectres enregistrés avec l'appareil SM1-B, dont la source était portée à 200 ° (par opposition aux mesures faites avec l'appareil CH-4 , où la cathode était enclenchée juste avant la mesure) ont montré une beaucoup plus grande intensité de l'ion m/e 73 en particulier, le rapport R défini dans le tableau III-45 passant alors, pour le tétrol IV par exemple, de 117 à 71. Cette dernière constatation renforce notre hypothèse d'une origine partiellement thermique pour la formation de m/e 73 ; en d'autres termes, m/e 73 sera d'autant plus important que la molécule qui lui donne naissance sera thermiquement plus instable.

3) Conclusions.

La valeur bien reproductible de R demeure la meilleure caractéristique de chaque tétrol : chacun peut en effet être identifié par le rapport de l'intensité du signal m/e 60 à celle du signal m/e 73.

On pourra trouver dans les données des deux tableaux III-44 et III-45 quelques ions ou rapports caractéristiques pour chaque tétrol, ou pour chaque groupe de tétrols ; nous avons souligné dans ces tableaux quelques valeurs caractéristiques. On remarquera que les tétrols V et VI forment une classe particulière : leurs spectres de masse présentent en effet de nombreuses similitudes qui les distinguent de la classe des tétrols I, II et IV , tandis que le composé III a des propriétés particulières, tantôt d'une classe, tantôt de l'autre. Avec deux OH "cis" voisins seulement, cette substance se rattache à la classe des composés V et VI, mais le fait qu'elle possède au total 3 hydroxyles "cis" lui donne cependant quelques caractéristiques de la classe des composés I, II et IV.

III. 3. 5. 6. Etude des CYCLOPENTANE-PENTOLS.



III. 3. 5. 6. 1. Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4

introduction directe

source : cathode enclenchée juste avant la mesure

Haute résolution : appareil SM1-B

introduction directe :

- substance : 120 °

- source : 180 °

pouvoir de résolution : 10 000

III. 3. 5. 6. 2. Discussion des résultats.

Les cyclopentane-pentols se situent à la limite des substances qui peuvent être étudiées par spectrométrie de masse. En effet, leur volatilité est faible, et leur instabilité thermique trop grande. A cause de ces caractéristiques, les spectres obtenus sont de qualité médiocre, la plus grande partie du courant ionique étant transportée par deux ions :

- m/e 73 : 60 - 70 % Σ_{39} à 12 eV
- 45 - 55 % Σ_{39} à 70 eV
- m/e 60 : 8 - 10 % Σ_{39} à 12 eV et 70 eV.

Tous les autres ions, ne représentant guère plus de 20 à 30 % Σ_{39} , sont peu caractéristiques, leurs intensités peu reproductibles et souvent de l'ordre du bruit de fonds. Vu le peu d'intérêt que présentent ces spectres, nous n'avons pas préparé de dérivés deutériés des cyclopentane-pentols.

A titre d'exemple, nous donnons dans les figures III-35 et III-36 les spectres de III à 70 eV et à 12 eV.

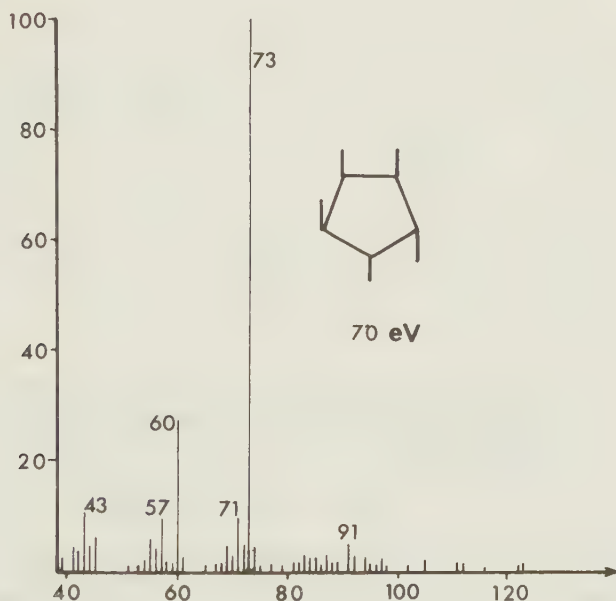


Figure III-35. Spectre de masse du cyclopentane-pentol-1,2,3/4,5 (70 eV).

A part les signaux déjà cités aux masses m/e 60 et m/e 73, on trouve en particulier les ions m/e 43 ($C_2H_3O^+$), 57 ($C_3H_5O^+$), 71 ($C_3H_3O_2^+$) et 91 ($C_3H_7O_3^+$).

Les signaux des ions $(M - H_2O)^{+}$ (m/e 132) et $(M - 2 H_2O)^{+}$ (m/e 114) ne sortent pas du bruit de fonds. Les seules transitions

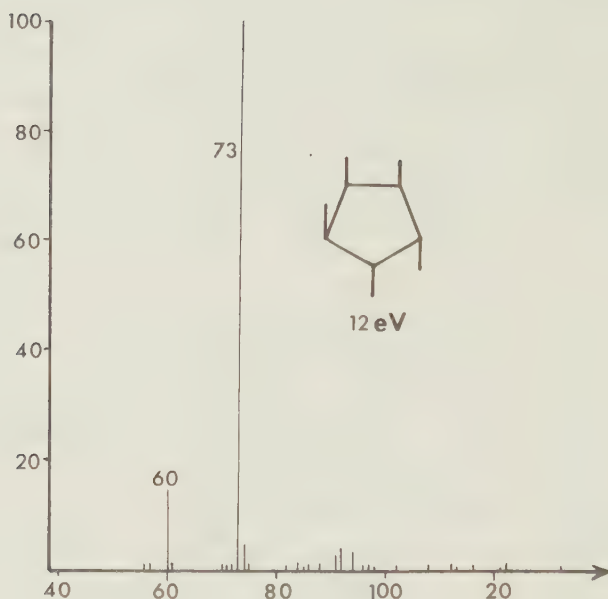
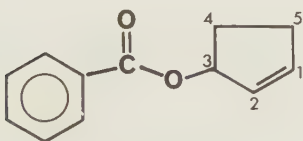


Figure III-36. Spectre de masse du cyclopentane-pentol-1,2,3/4,5 (12 eV).

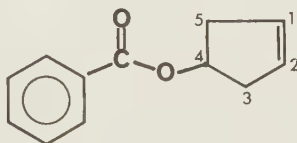
métastables observées correspondent à la formation de m/e 73 par déshydratation de m/e 91 ($m_{\text{mes}}^* = 58,6$, $m_{\text{calc}}^* = 58,56$), puis à sa décarbonylation pour former l'ion m/e 45 ($m_{\text{mes}}^* = 27,9$, $m_{\text{calc}}^* = 27,74$). Il est pratiquement certain que m/e 73 est formé en partie thermiquement. Nous avons en effet souvent observé une augmentation considérable de son intensité relative par rapport m/e 71, par exemple, lorsqu'on chauffe le creuset et qu'on attend que le courant d'ions se stabilise. Même en cours d'enregistrement des spectres, l'intensité de m/e 73 augmente considérablement : pour 3 spectres de II enregistrés consécutivement, cet ion représentait successivement 16 %, puis 24 % et finalement 44 % du courant ionique total ! Dans ces conditions, il était illusoire de comparer entre eux les spectres des 4 stéréoisomères et inutile de faire une étude plus détaillée de la fragmentation.

III. 3. 6. Etude des BENZOYLOXY-CYCLOPENTENES.

Pour préparer une grande partie des polyols marqués étudiés précédemment, nous avons été amenés à synthétiser quelques benzoxyloxy-3-cyclopentènes deutériés (v. p. 71). Les spectres de masse de ces dérivés du cyclopentène-1-ol-3 se sont révélés très intéressants et nous ont conduits à étudier plus en détail leur fragmentation.



I



II

Nous avons comparé la fragmentation du benzoxyloxy-3-cyclopentène (I) avec celle de son isomère, le benzoxyloxy-4-cyclopentène (II), et nous avons en plus préparé toute une série de composés deutériés en diverses positions du reste benzoyle.

La fragmentation des esters d'acides aromatiques a été passée en revue ailleurs /87, 88/ ; on trouvera plus loin d'autres références récentes en relation directe avec les phénomènes que nous décrivons.

Les formules des composés deutériés synthétisés sont données dans le tableau III-46.

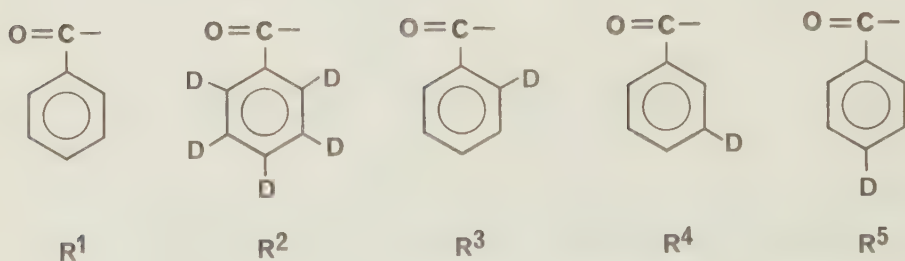
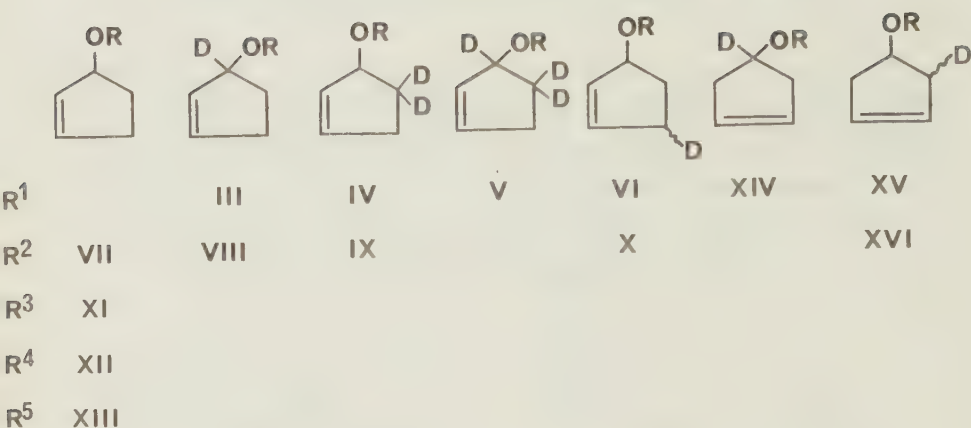


Tableau III-46. Benzoyloxy-cyclopentènes deutériés synthétisés.

III. 3. 6. 1. Partie expérimentale.

a) Synthèse des composés deutériés.

La synthèse des benzoyloxy-3-cyclopentènes-(D₁-3) (III), -(D₂-4,4) (IV) et -(D₃-3,4,4) (V) a été décrite ailleurs (v. p. 71) ; les composés VI, XIV et XV ont été préparés de façon analogue à partir des cyclopenténols correspondants obtenus auparavant (v. p. 42). Les composés VII, VIII, IX, X et XVI ont été obtenus respectivement par

benzoylation des cyclopenténols correspondants avec du chlorure de pentadeutériobenzoyle (Merck) *.

Les composés XI, XII et XIII ont été obtenus par benzoylation du cyclopentène-1-ol-3 avec les chlorures de benzoyle monodeutériés correspondants, préparés selon une méthode décrite par Shapiro & col. /89/.

La composition isotopique des composés III à XIV est donnée dans le tableau III-47 **.

b) Enregistrement des spectres.

Basse résolution : appareil CH-4
substance : 120 °
source : 200 °

III. 3. 6. 2. Discussion des résultats.

Les spectres de masse du benzyloxy-3-cyclopentène (I) et celui du benzyloxy-4-cyclopentène (II), enregistrés à 70 eV et à 12 eV, sont reproduits dans les figures III-37 et III-38 respectivement. En plus des ions m/e 51, 77, 105 et 122 qui sont caractéristiques de la fragmentation des esters de l'acide benzoïque non substitué /87, 88/, on trouve dans le spectre de I les ions $C_5H_7O^+$ à m/e 83

* VI et XV d'une part, X et XVI d'autre part, ont été obtenus à partir du mélange des alcools correspondants, et n'ont pas pu être séparés (mélange env. 1:2).

** L'analyse isotopique de VI et X a pu être effectuée parce que les spectres des composés auxquels ils sont mélangés, respectivement XV et XVI, ne présentent pas d'ions moléculaires. La pureté isotopique de XIV a été considérée comme étant identique à celle déterminée pour le cyclopentène-1-ol-4-(D₁-4).

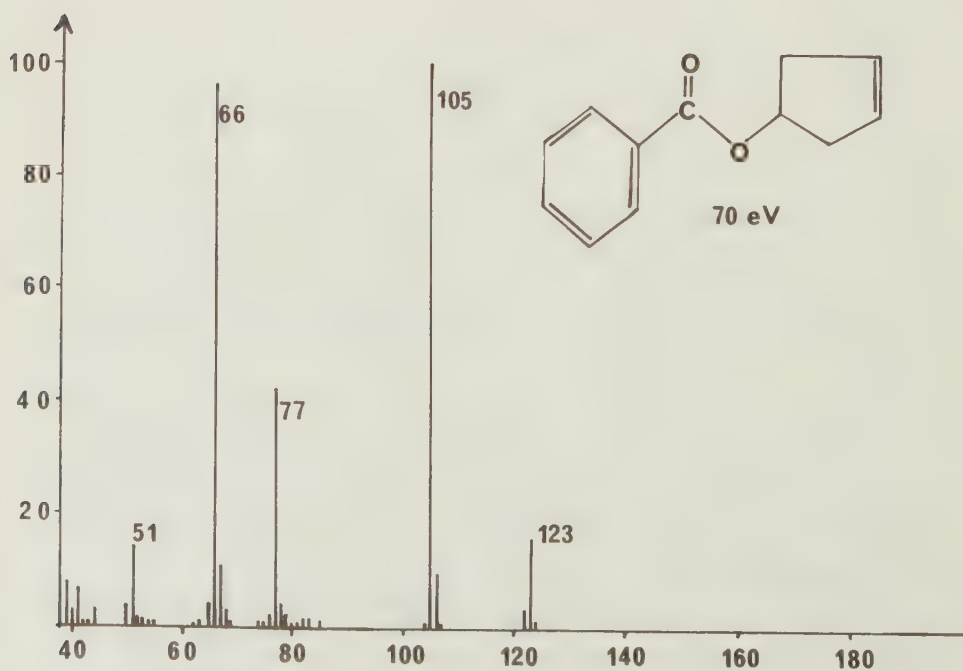
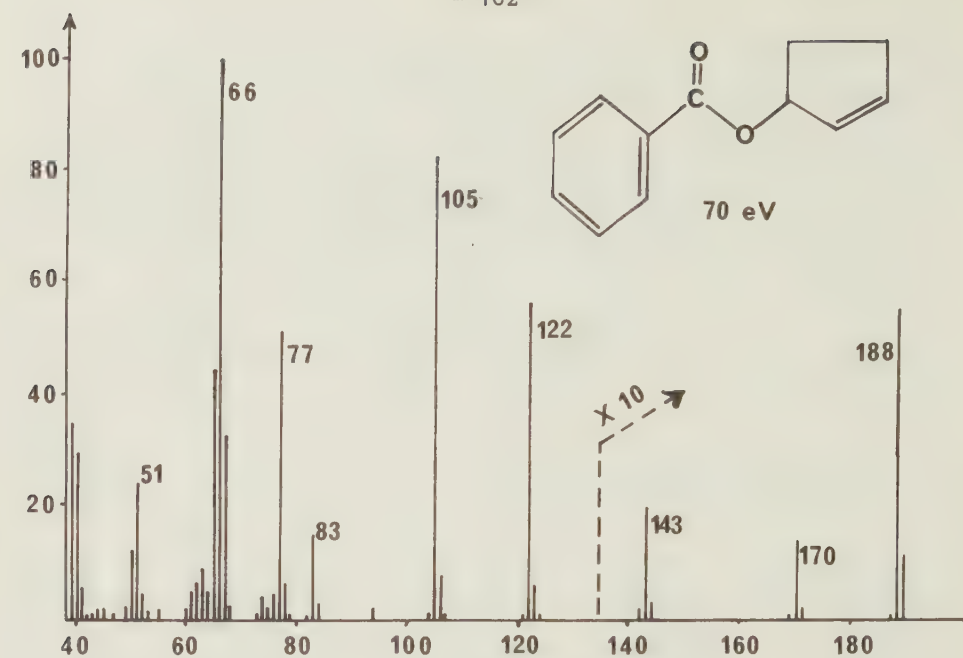


Figure III-37. Spectres de masse des benzoyloxy-3- et -4-cyclopentènes (70 eV).

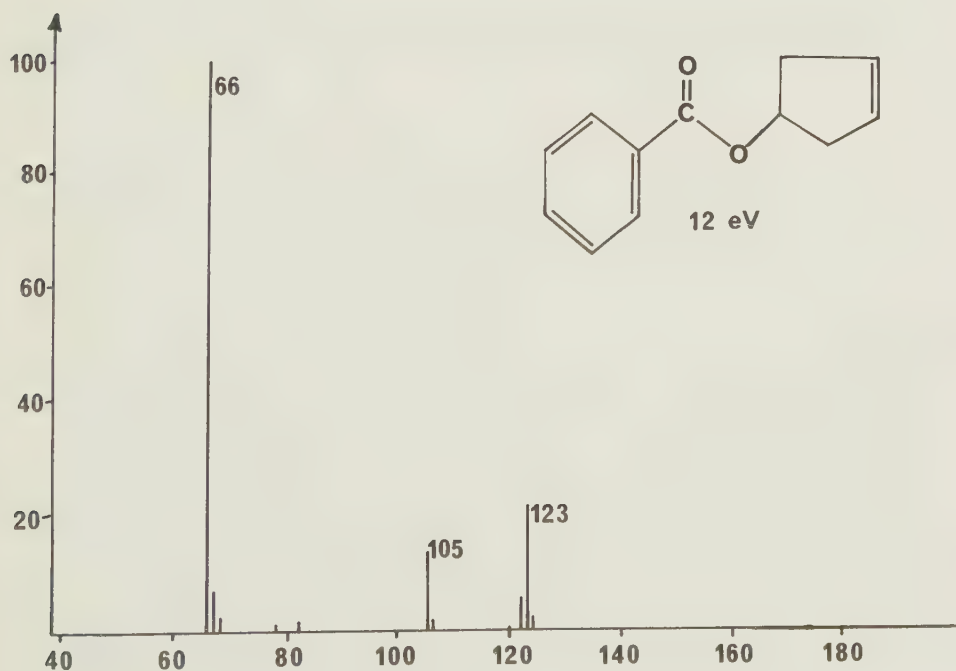
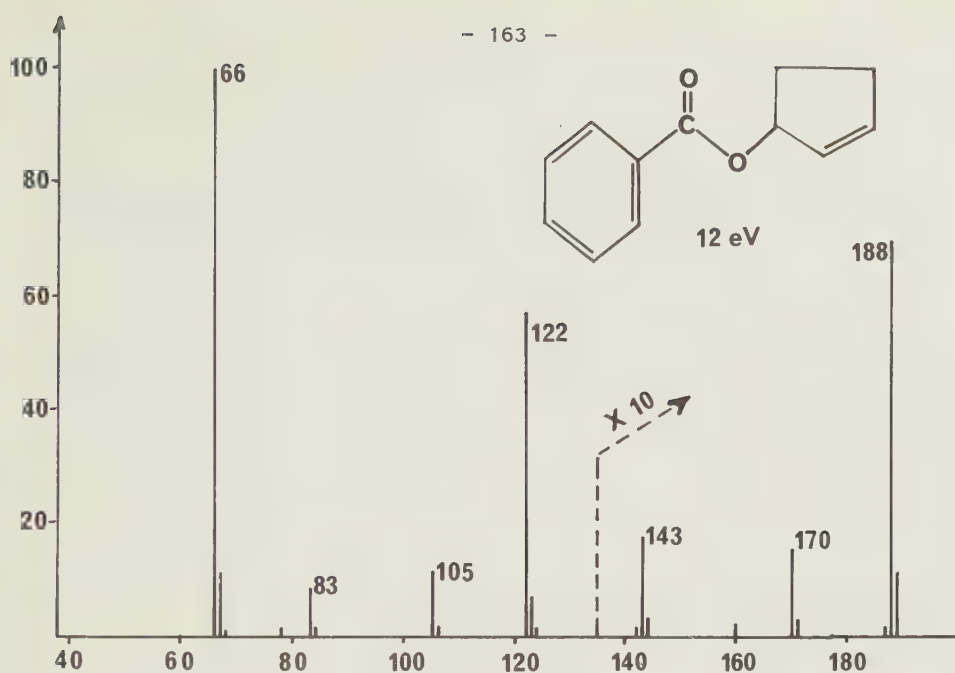


Figure III-38. Spectres de masse des benzoyloxy-3- et -4-cyclopentènes (12 eV).

Composé	Nbre théorique de D/molécule	% d ₀ d ₁ d ₂ d ₃ d ₄ d ₅ d ₆ d ₇ d ₈									
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	
III	1	1	99								
IV	2		5	80	15						
V	3			6	80	14					
VI	1	41	43	16							
VII	5					5	95				
VIII	6						5	95			
IX	7							9	76	15	
X	6						42	43	15		
XI	1	16	84								
XII	1	14	86								
XIII	1	14	86								
XIV	1	14	86								

Tableau III-47. Composition isotopique des benzyloxy-cyclopentènes deutériés.

et $C_5H_6^{+}$ à m/e 66 qui représentent le fragment cyclopentényle, ainsi que l'ion moléculaire à m/e 188 et les ions $(M - H_2O)^{+}$ et $(M - CO_2H)^{+}$ à respectivement m/e 170 et m/e 143.

Le spectre de masse de l'isomère homoallylique (II) diffère profondément de celui de I : outre l'absence de l'ion moléculaire et des ions $(M - H_2O)^{+}$, $(M - CO_2H)^{+}$ et $C_5H_7O^{+}$, on remarque que m/e 122, qui correspond à l'acide benzoïque ionisé, est remplacé par un ion m/e 123 dont la formation nécessite le transfert de deux atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle sur le groupe carboxyle. La fragmentation est donc fortement influencée par la position de la double liaison.

Nous avons étudié les mécanismes de fragmentation à l'aide des mesures quantitatives des déplacements de masse dans les spectres à

basse énergie (12 eV) seulement. A 70 eV les valeurs ne changent pas significativement.

1) Réarrangement de McLafferty et transfert de deux atomes d'hydrogène.

Pour le composé I le réarrangement de McLafferty conduit à la formation de m/e 122 et de m/e 66, suivant que la charge positive reste avec le fragment aromatique ou avec le groupe cyclopentényle (mécanisme a de la figure III-39).

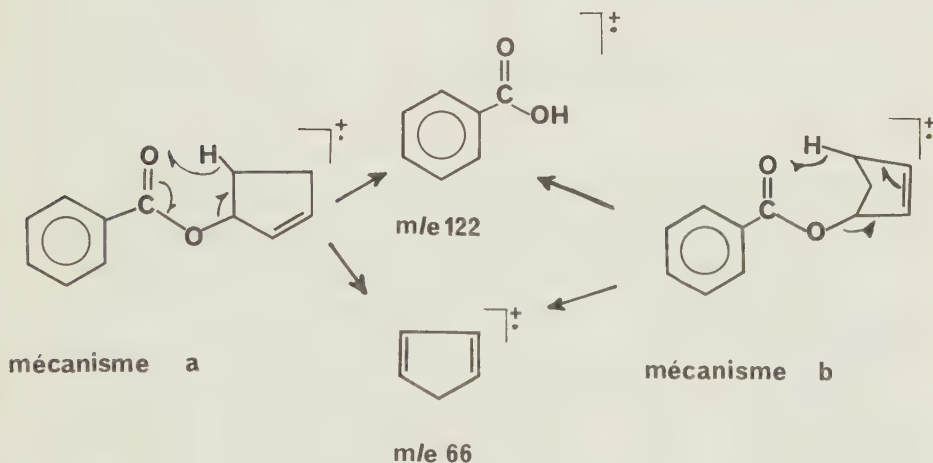


Figure III-39. Formation de m/e 66 et m/e 122 chez le benzoyloxy-3-cyclopentène.

Dans le tableau III-48 sont rassemblés les déplacements de masse que subissent ces deux ions dans les spectres de III, IV et V, comparés aux déplacements qu'ils subiraient si le réarrangement de McLafferty était le seul mécanisme contribuant à la formation de m/e 122 et m/e 66.

Composé	Mécanisme	m/e					
		66	67	68	69	122	123
III	a	0	100			100	0
	b	0	100			94	6
IV	a		100	0		0	100
	b		36	64		88	12
V	a			100	0	0	100
	b			38	62	88	12

a = déplacement prévu par le réarrangement de McLafferty.
b = déplacement observé.

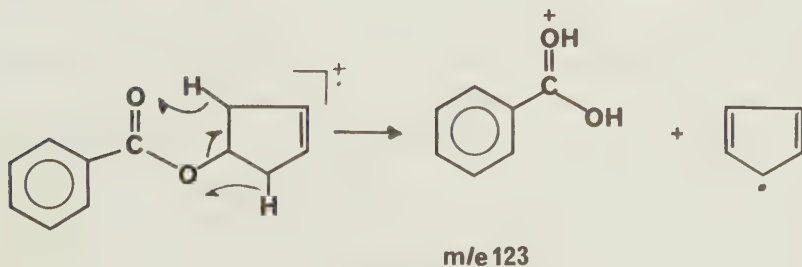
Tableau III-48. Déplacements de m/e 66 et m/e 122.

Les déplacements observés indiquent que le réarrangement de McLafferty n'intervient que pour environ 10 % dans la formation de m/e 122 et que pour environ 37 % dans celle de m/e 66. Le fait que l'atome H de C(3) ne participe pas au réarrangement et que les atomes H de C(4) n'y participent que peu nous amène à postuler un mécanisme avec un état de transition cyclique à 7 centres qui fait intervenir les atomes H de C(5) (mécanisme b de la figure III-39). Un tel mécanisme rend compte de la présence de m/e 122 dans les spectres de IV et V, ainsi que de celle de m/e 68 dans les spectres de IV et de m/e 69 dans celui de V.

Djerassi & col. /90/ ont également observé que seulement 25 % de l'ion m/e 56 est formé par un réarrangement de McLafferty, avec rétention de la charge sur le reste aliphatique, dans la fragmentation du benzoate de n-butyle. En revanche, contrairement à ce que nous observons avec le composé I, le réarrangement de McLafferty semble être le seul mécanisme qui contribue à former m/e 122 dans le cas du benzoate de n-butyle.

Un simple réarrangement de McLafferty ne semble pas se produire dans la fragmentation de l'isomère homoallylique II. L'ion m/e 122 ne donne en effet qu'un faible signal et il est probable que l'ion m/e 66 ne soit pas formé par ce réarrangement. Le réarrangement de McLafferty conduit en effet schématiquement, aussi bien pour I que pour II, à un ion m/e 66 ayant la structure de l'ion moléculaire du cyclopentadiène. Dans le spectre de I on trouve la séquence caractéristique des ions m/e 39, 40, 61, 62, 63, et 65 avec des intensités relatives comparables à celles que l'on observe dans le spectre du cyclopentadiène /91/. Cette séquence est en revanche absente du spectre de II, ce qui pourrait indiquer qu'avec ce composé la structure de m/e 66 est différente de celle qui résulterait de sa formation par le réarrangement de McLafferty.

La réaction de transfert de deux atomes d'hydrogène qui fournit m/e 123, l'acide benzoïque protoné, ne s'observe qu'avec l'isomère homoallylique. Les spectres des molécules deutériées XIV et XV permettent de conclure que les atomes d'hydrogène qui sont transférés du reste cyclopentényle sur le groupe benzoxyloxy proviennent des positions C(3) et C(5) ; m/e 123 n'est pas déplacé dans le spectre de XIV et se retrouve partiellement (50 %) à m/e 124 dans celui de XV. Le mécanisme suivant est en accord avec ces observations :



2) Expulsion de OH^{*} par l'ion m/e 122.

Plusieurs auteurs ont montré que la perte d'un radical OH^{*} par l'ion moléculaire de l'acide benzoïque était précédée d'une équilibration partielle des deux atomes d'hydrogène ortho et de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle /82, 92 - 96/. Cela se traduit par une perte simultanée de OH^{*} et de OD^{*} aussi bien par $C_6H_5CO_2D^+$ que par l'acide benzoïque-(D₁-ortho). Meyerson et Corbin /93/ ont montré que le 18 % de l'hydrogène éliminé avec OH^{*} par l'ion moléculaire de l'acide benzoïque provenait des positions ortho. Selon Beynon & col. /92/ la perte de OH^{*} se produit selon deux mécanismes distincts ; l'un opérerait à partir d'un ion m/e 122 à décomposition rapide et l'autre à partir d'un ion m/e 122 métastable dont l'expulsion de OH^{*} est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 90,4$ ($m_{calc}^* = 90,37$). L'équilibration des atomes d'hydrogène par suite de la rotation du groupe carboxyle /94/ n'aurait alors le temps d'affecter que la variété métastable de m/e 122. Nous avons pu vérifier à l'aide des molécules marquées sur le noyau aromatique (VII, XI, XII, XIII), sur le reste cyclopentényle (III, IV, V, VI) et sur les deux parties de la molécule à la fois (VIII, IX), que l'ion m/e 122 formé à partir du benzoyloxy-3-cyclopentène subissait aussi une équilibration partielle de ses atomes H avant de donner l'ion m/e 105 par expulsion de OH^{*}.

D'après les intensités relatives des ions (Ar - OH^{*})⁺ et (Ar - OD^{*})⁺ mesurées à 12 eV nous pouvons calculer qu'environ 15 % des radicaux OH^{*} renferment un atome d'hydrogène provenant des positions ortho. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur donnée par Meyerson et Corbin /93/ pour l'acide benzoïque. Le fait qu'elle soit légèrement inférieure à celle de ces auteurs peut provenir du fait qu'avec le benzoyloxy-3-cyclopentène m/e 105 n'a pas pour seul précurseur l'ion m/e 122 comme c'est le cas avec l'acide benzoïque, mais provient aussi en partie directement de l'ion moléculaire m/e 188. Une comparaison des intensités relatives des ions m/e 77, 105 et 122, mesurées sur un spectre de l'acide benzoïque et sur celui de I,

permet d'estimer que le 10 % de m/e 105 se forme directement à partir de m/e 188. Si on introduit cette correction, la teneur du radical OH^{*} éliminé en atomes d'hydrogènes ortho passe de 15 % à 17 %, soit une valeur très voisine de celle trouvée par Meyerson et Corbin /93/. L'ion m/e 105 est totalement déplacé à m/e 106 dans les spectres des molécules qui possèdent un atome D dans les positions méta et para, ce qui prouve que ces positions ne sont pas concernées par le phénomène d'équilibration. La mesure des intensités relatives des pics métastables correspondant aux pertes de OH^{*} et de OD^{*}, effectuées dans les spectres de VII et de XI, indique que les atomes H ortho participent pour environ 50 % à la fragmentation. Une équilibration complète devrait aboutir à 67 % de perte de OD^{*} avec VII et à 33 % seulement avec XI. D'après nos résultats, 25 % des ions m/e 122 métastables expulsent le radical OH^{*} avant que l'équilibration ait eu le temps de se produire. Les intensités relatives des pics métastables mesurées dans les spectres de VII et de XI sont reportées dans le tableau III-49.

Composé	m [*] _{calc}	m [*] _{mes}	Abondance relative (%)	Transition	Fragment perdu
VII	93,55	93,7	50	127-109	OD [*]
	95,28	95,5	50	127-110	OH [*]
XI	89,63	89,6	26	126-105	OD [*]
	91,35	91,4	74	123-106	OH [*]

Tableau III-49. Pics métastables pour les pertes de OH^{*} et de OD^{*}.

3) Formation de l'ion $(M - CO_2H)^+$.

L'étude de la formation de l'ion m/e 143, ion qui ne se forme qu'avec l'isomère allylique I, fournit des renseignements intéressants quant à la provenance de l'atome d'hydrogène éliminé. La formation de m/e 143 nécessite le transfert d'un atome H sur l'un des deux atomes d'oxygène, la rupture de trois liaisons et la formation de deux nouvelles liaisons. La transition m/e 188 $\rightarrow$ m/e 143 est confirmée par un pic métastable à $m_{mes}^* = 108,8$ ($m_{calc}^* = 108,77$). L'analyse des résultats tirés des spectres à 12 eV de I et de III à XIII par nos programmes MTCARLO et REPART montre que l'atome d'hydrogène éliminé avec le groupe CO_2H^+ a des origines diverses. Les contributions des différentes positions à cette élimination sont données dans le tableau III-50. Le calcul a été effectué en admettant que toutes les éliminations étaient théoriquement possibles, ce qui est en accord avec le fait que toutes les molécules marquées III à XIII perdent simultanément CO_2H^+ et CO_2D^+ . La comparaison entre les déplacements de masse calculés à l'aide des contributions indiquées dans le tableau III-50 et les déplacements de masse qui sont observés est donnée dans le tableau III-51.

H	aromatique			cyclopenténique			
Position	ortho	méta	para	C(3)	C(4)	C(5)	C(1)+C(2)
%	9	6	4	44	5	9	23

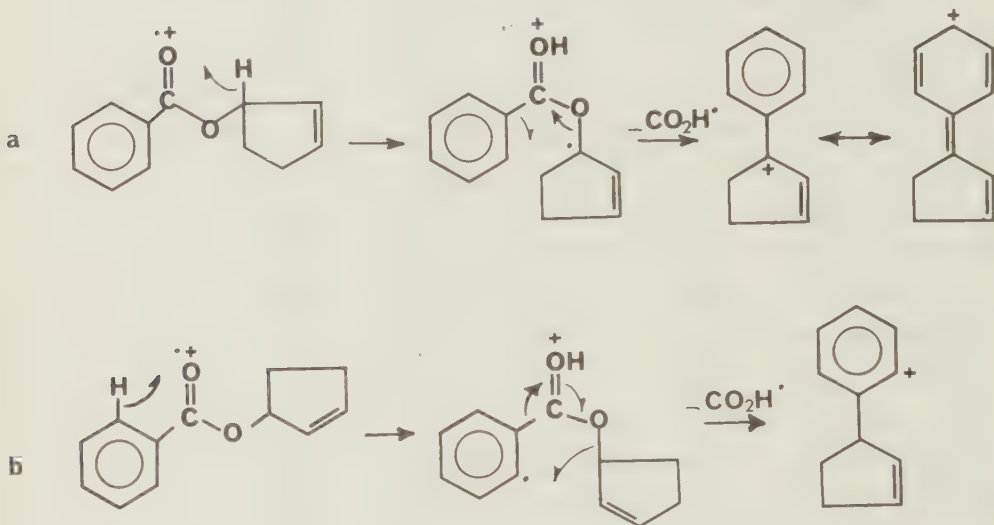
Tableau III-50. Origines de l'atome H éliminé lors de la formation de l'ion $(M - CO_2H)^+$.

La concordance entre valeurs calculées et valeurs mesurées montre qu'avec la méthode de calcul utilisée on obtient un modèle mathématiquement cohérent. L'atome H éliminé provient principalement de la position C(3) du reste cyclopentényle, mais aussi du noyau benzénique.

Composé	Formation de $(M - CO_2H^+)^+$			Formation de $(M - H_2O)^+$		
	Intensité			Intensité		
	m/e	mesurée	calculée	m/e	mesurée	calculée
III	143	47	44	170	31	29
	144	53	56	171	69	71
IV	144	7	5	170	4	4
	145	93	95	171	27	27
V	145	47	49	171	11	9
	146	53	51	172	45	46
VI	143	6	5	170	20	22
	144	94	95	171	80	78
VII	147	20	19	174	50	50
	148	80	81	175	50	50
VIII	148	61	63	174	17	18
	149	39	37	175	44	43
				176	38	39
IX	149	24	24	175	13	14
	150	76	76	176	57	57
				177	31	29
X	148	22	23	174	10	5
	149	78	77	175	64	63
				176	26	32
XI	143	9	5	170	22	25
	144	91	95	171	78	75
XII	143	5	3	170	2	0
	144	95	97	171	98	100
XIII	143	7	4	170	3	0
	144	93	96	171	97	100
	$\bar{\Delta} = 1,9$ $\sigma = 2,2$			$\bar{\Delta} = 1,7$ $\sigma = 2,3$		

Tableau III-51. Déplacements de masse mesurés et calculés pour les ions $(M - CO_2H^+)^+$ et $(M - H_2O)^+$.

Les deux mécanismes de fragmentation suivants pourraient rendre compte de l'élimination de l'atome H de C(3) (mécanisme a) et des atomes H ortho du noyau benzénique (mécanisme b) :



Le mécanisme b est directement inspiré d'un schéma analogue proposé par Beynon & col. /97/ pour rationaliser la perte de CO_2H^+ par l'ion moléculaire du benzoate de benzyle. La structure de résonance obtenue pour m/e 143 est peut-être la cause d'une élimination préférentielle de l'atome d'hydrogène de C(3). Le fait qu'une structure semblable ne puisse être obtenue à partir de l'isomère homoallylique explique peut-être l'absence de m/e 143 dans le spectre de ce composé.

4) Formation de l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$.

L'ion m/e 170 est formé seulement avec l'isomère allylique I. La transition $M^{+\cdot} \rightarrow (M - \text{H}_2\text{O})^{+\cdot}$ est accompagnée d'un pic métastable à $m_{\text{mes}}^* = 153,7$ ($m_{\text{calc}}^* = 153,72$). On observe dans les spectres de toutes les substances deutériées les ions et les pics métastables

correspondant à des pertes simultanées de H_2O et de DHO . Les composés IV, V, VIII, IX et X perdent en outre également D_2O . Des atomes d'hydrogène du noyau aromatique, seuls ceux situés en ortho participent à l'élimination de H_2O ; les composés XII et XIII éliminent en effet seulement H_2O alors que XI expulse H_2O et DHO . Les contributions des diverses positions ont été calculées en tenant compte de la non participation des atomes H aromatiques situés en méta et para. Toutes les autres possibilités d'élimination ont été prises en considération. Les résultats rassemblés dans le tableau III-52 pour les différents types d'élimination doivent être considérés simplement comme le reflet de l'importance de l'équilibration qui affecte les atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle et non comme l'indice de l'existence de 13 mécanismes distincts.

Élimination	o-3	o-4	o-5	o-x	3-4	3-5	3-x*
%	18	10	9	13	5	3	3
Élimination	4-4	4-5	4-x*	5-5	5-x*	x-x*	
%	4	10	2	7	9	7	
Origine des atomes H éliminés	C(ortho)		C(3)	C(4)	C(5)	C(x)*	
%	25		15	17	22	21	

* x = positions 1 et 2

Tableau III-52. Contributions des différents types d'élimination à la formation de $(M - H_2O)^+$.

Les déplacements de masse de l'ion m/e 170 qui satisfont statistiquement l'ensemble des valeurs figurant dans le tableau III-52 sont indiquées dans le tableau III-51 ; les valeurs calculées sont en très bon accord avec celles que Beynon & col. /97/ ont trouvées pour l'élimination de H_2O par l'ion moléculaire du benzoate de benzyle. Selon ces

auteurs il y aurait d'abord transfert d'un atome H de la position ortho du reste benzoyle sur l'atome d'oxygène carbonyle, puis une équilibration totale impliquant cet atome H, les deux atomes H méthyléniques et les deux atomes H ortho du reste benzyle. Avec le benzoyloxy-3-cyclopentène on observe une équilibration importante des atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle et de l'hydrogène ortho provenant du groupe benzoyle ; les éliminations proportionnellement plus importantes des atomes H ortho et de C(3) indiquent cependant qu'il n'y a pas une équilibration complète.

5) Conclusions.

Nos résultats permettent de mettre en évidence certains facteurs qui peuvent avoir une influence sur la fragmentation de ces deux benzoyloxy-cyclopentènes.

1.- La stabilité de l'ion moléculaire doit jouer un rôle important pour la formation des ions $(M - H_2O)^{+}$, $(M - CO_2H)^{+}$ et $(M - C_6H_5CO)^{+}$. Ces trois ions ainsi que l'ion moléculaire se retrouvent aussi bien dans le spectre du benzoyloxy-cyclopentane /98/ que dans celui de I, alors qu'ils sont absents du spectre de II, dans lequel l'ion moléculaire est également absent.

2.- La possibilité de formation de m/e 123 paraît dépendre directement de la disponibilité de deux groupes $-CH_2-$ situés en α de l'atome de carbone qui porte le reste benzoyloxy, ce qui est le cas pour II et pour le benzoyloxy-cyclopentane /98/.

3.- L'ion moléculaire de I doit exister sous plusieurs formes isomères. Chacune de ces formes se stabilise en donnant un ion secondaire de structure différente ; l'étape clé doit être le passage d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'oxygène du groupe carboxyle. Si cet atome H vient de C(3), l'intermédiaire formé peut se stabiliser avantageusement par perte de CO_2H^+ pour donner l'ion m/e 143 (v. mécanisme p.172). Ceci pourrait expliquer le fait qu'on trouve seulement 15 % de l'atome H de C(3) dans la molécule H_2O élimi-

née par l'ion moléculaire et que les ions m/e 122 et m/e 66 ne renferment pas du tout cet atome alors qu'il constitue le 44 % de l'hydrogène éliminé lors de la perte de $\text{CO}_2\text{H}^\bullet$. En revanche, lorsque l'atome H transféré sur le groupe carboxyle vient de C(4) ou de C(5), l'intermédiaire peut se stabiliser par scission de la liaison O-C(3) (v. mécanisme p. 165) ou par capture d'un second atome d'hydrogène (par exemple position ortho du groupe benzoyle) suivie de l'élimination de H_2O .

Chapitre IV.

CONCLUSION

Après l'étude détaillée de la fragmentation de ces dérivés polyhydroxylés du cyclopentane et du cyclopentène, nous sommes à même de comparer entre eux les modes de fragmentation et de tirer quelques conclusions d'intérêt général.

1) Composés saturés.

A part chez le cyclopentanol lui-même et chez les cyclopentane-triols-1,2,4, l'ion moléculaire est toujours très peu intense ou même totalement absent. Chez les tétrols, il disparaît pour être remplacé par un ion $(M + 1)^+$, appaissant surtout à 12 eV. L'ion moléculaire subit des déshydrogénations importantes, notamment chez les diols.

Les déshydratations présentent un grand intérêt, car l'intensité de ces réactions caractérise l'évolution de la fragmentation lorsqu'on passe du cyclopentanol aux cyclopentane-pentols. En effet, l'intensité des ions $(M - H_2O)^+$ et $(M - 2 H_2O)^+$ augmente régulièrement avec le nombre d'hydroxyles jusqu'aux cyclopentane-triols, puis diminue chez les tétrols pour s'annuler chez les pentols. Cette évolution traduit deux tendances antagonistes :

- (a) - augmentation du nombre des possibilités d'élimination de H_2O avec le nombre de groupes OH présents dans la molécule ;
- (b) - diminution de la stabilité avec l'augmentation du nombre de groupes hydroxyles.

Lorsque le nombre des groupes OH devient important une grande partie du courant ionique est transportée par des ions d'origine thermique.

Il est également intéressant de comparer entre eux les mécanismes

de formation de ces ions $(M - H_2O)^{+ \cdot}$ et $(M - 2 H_2O)^{+ \cdot}$; une grande proportion de l'élimination de la première molécule d'eau se fait entre groupes OH :

diols-1,2 : 30 %

diols-1,3 : 65 %

triols-1,2,3 : 100 %

triols-1,2,4 : 60 %

tétrois : 100 %.

Comme chez le cyclopentanol lui-même, le deuxième mécanisme important pour l'expulsion de H_2O est une élimination "1 - 4" (entre le groupe OH fixé sur C(1) et un atome H de la position 4). En comparant les spectres des diols-1,2 et -1,3 et des triols-1,2,3 et -1,2,4 respectivement, on remarquera que le groupe $-CH_2-(CHOH)_2-CH_2-$ paraît favoriser ce type d'élimination.

L'ion $(M - H_2O)^{+ \cdot}$ lui-même subit des équilibres d'atomes d'hydrogène très importantes. Ces migrations d'atomes H paraissent être un processus tout à fait général chez ces ions : des réarrangements nombreux et complexes précèdent toujours la perte d'un atome $H^{\cdot}$, d'un radical méthyle ou d'une deuxième molécule d'eau par l'ion $(M - H_2O)^{+ \cdot}$.

A mesure que le nombre de groupes OH augmente, on notera l'apparition d'ions de décarbonylations $(M - H_2O - CO)^{+ \cdot}$ et/ou $(M - 2 H_2O - CO)^{+ \cdot}$; de même, les ions m/e 60 et m/e 73, d'origine partiellement thermique, deviennent prépondérants chez les tétois et les pentois.

Nous ne reviendrons pas ici sur la complexité de formation des ions oxygénés ou hydrocarbonés des régions m/e 39 - m/e 45 et m/e 54 - m/e 58, ni sur les différences que l'on peut trouver entre isomères structuraux ou stéréoisomères.

2) Composés Insaturés.

L'ion moléculaire, très intense chez les cyclopenténols, perd une grande partie de son importance chez les cyclopentène-diols, pour disparaître complètement chez les triols.

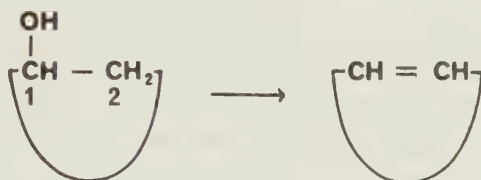
Chez tous les composés, l'ion $(M - H_2O)^{+}$ est abondant, quoique son intensité relative paraisse dépendre dans une large mesure de la structure même de la substance étudiée (comparer par exemple les spectres des deux diols insaturés). En ce qui concerne les mécanismes de cette déshydratation, l'élimination entre groupes hydroxyles est prépondérante chez les diols (46 %) et chez les triols (100 %). Chez le cyclopentène-1-ol-3 et chez les diols l'élimination 1 - 4 occupe encore une place importante, tandis que l'élimination 1 - 2, qui se produit surtout chez les cyclopenténols, peut avoir une origine thermique.

Un trait caractéristique de la fragmentation de ces cyclopentènes mono- et polyhydroxylés est la présence de déshydrogénations importantes des ions M^{+} (cyclopenténols ou diols-3,5) et/ou $(M - H_2O)^{+}$ (cyclopenténols, diols, triols). Les atomes d'hydrogène sont éliminés statistiquement par les ions précurseurs : l'équilibration des atomes H joue un rôle prépondérant chez ces derniers, comme c'était le cas chez les homologues saturés.

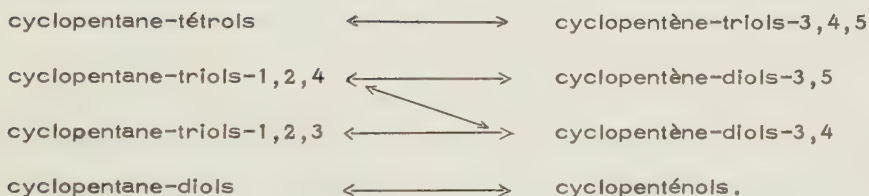
On remarquera encore l'abondance croissante des ions de décarbonylation avec le nombre de groupes hydroxyles.

En comparant entre eux les spectres des cyclopentène-diols-3,4 et -3,5 (v. p. 106), nous avons insisté sur le fait que chaque composé avait tendance à se comporter comme un cas d'espèce : des modifications mineures, telles le déplacement d'un groupe hydroxyle par rapport à la double liaison, ou la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe OH, modifient considérablement l'allure du spectre, ce qui rend difficile une étude plus détaillée de l'évolution de la fragmentation.

Lors des discussions des mécanismes nous avons suivi cette évolution dans les séries des composés saturés ou insaturés. Une comparaison de ces deux classes de substances montre que l'on peut facilement relier le spectre de masse d'un polyol saturé ~~au~~ ^{au} spectre de masse du polyol insaturé formé par élimination d'une molécule d'eau par un mécanisme 1 - 2 :



Soit :



Cette analogie entre spectres d'alcools et d'alcènes est courante chez les alcools /26, 27/ ; cette correspondance ne doit pas s'interpréter comme la preuve d'une élimination thermique d'eau par la molécule elle-même (généralement de type 1 - 2), mais comme la preuve d'une structure commune à l'ion $(M - H_2O)^+$ du polyol saturé et à l'ion moléculaire du polyol insaturé inférieur : à part le cas des cyclopenténols, nos études ont en effet démontré que les premières déshydratations touchaient rarement les atomes d'hydrogène d'un groupe $-CH_2-$ voisin d'un carbone porteur d'hydroxyle et prenaient place, avec des proportions variables mais importantes, entre groupes hydroxyles eux-mêmes.

A l'aide des nombreux composés deutériés que nous avons synthétisés, nous avons pu mettre en évidence les équilibres d'atomes d'hydrogène que subissent les ions $(M - H_2O)^{+}$ ou $(M - 2 H_2O)^{+}$; dans de nombreux cas, ces équilibres se traduisent par des mécanismes apparemment compliqués pour la formation d'ions secondaires à partir de ces ions précurseurs (pertes de $H^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, H_2O) : le fait qu'on observe 5, 10 ou 20 types de fragments formés d'atomes d'hydrogène d'origines diverses ne signifie pas qu'on ait affaire à 5, 10 ou 20 mécanismes différents, mais doit au contraire s'interpréter par une équilibration des atomes d'hydrogène (et éventuellement de carbone) avant une ou deux éliminations sélectives. Ces équilibres d'atomes d'hydrogène sont un témoignage de la complexité des réactions qui peuvent prendre place chez ces composés polyfonctionnels même relativement simples. Nous avons vu au cours de la discussion des mécanismes de fragmentation des composés dihydroxylés les risques qu'il peut y avoir à essayer de prédire le spectre de masse d'un composé polyfonctionnel en extrapolant quelques données connues. Chaque type de substance a tendance à se comporter comme un cas d'espèce, aussi bien dans l'allure même du spectre que dans les détails du mécanisme de fragmentation, et toute généralisation demeure hasardeuse.

A part chez les cyclopentane-tétrols et dans quelques autres cas isolés, il ne nous a pas été possible de trouver de corrélation entre l'allure du spectre de masse et la position relative des groupes hydroxyles. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère la complexité des réactions en jeu, mais aussi l'absence d'une conformation préférentielle chez les dérivés du cyclopentane.

En ce qui concerne les relations stéréoisomérisme - spectrométrie de masse, nous pensons qu'il serait plus profitable d'étudier des dérivés des polyols :

- composés O-triméthyl silylés ;
- éthers méthyliques ;
- dérivés O-isopropylidénés ;
- etc. .

Ces groupements, plus volumineux que les atomes d'hydrogène hydroxylique, peuvent favoriser certaines conformations et ainsi avoir une influence plus grande sur les réactions stéréosélectives, tandis que la volatilité de ces dérivés, beaucoup plus grande que celle des polyols eux-mêmes, facilite la mesure des spectres et peut permettre le couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse. Des éthers silaniques ou méthyliques de cyclitols ont ainsi fourni des résultats intéressants /15, 16, 99/. Quant aux composés O-isopropylidénés, nous avons eu l'occasion de faire les spectres de ces dérivés des cyclopentane-triols, -tétriols ou pentols : ils permettent de déterminer sans ambiguïté la masse moléculaire grâce au pic de base à $(M - 15)^+$.

Nous pensons que ce travail contribue à augmenter les connaissances rudimentaires que l'on possède sur la fragmentation des composés polyfonctionnels. Comme suite logique de ces recherches, nous pouvons proposer :

- études de dérivés de ces composés polyhydroxylés ;
- études d'autres composés polyfonctionnels : polyamines, amino-alcools, etc. .

Les techniques de calcul que nous avons développées pourraient être utiles dans d'autres domaines que la spectrométrie de masse elle-même, tels l'étude de mécanismes réactionnels en chimie organique ou en photochimie, par exemple.

Une partie de ce travail a fait l'objet de communications dans *Helv. Chim. Acta* /100, 101, 102/ et *Chimia* /103/.

Chapitre V.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San-Francisco (1967).
- /2/ J.H. Beynon, R.A. Saunders & A.E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier, Amsterdam (1968).
- /3/ F.W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", W.A. Benjamin, Inc., New-York (1966).
- /4/ M.C. Hamming & N.G. Foster, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Academic Press, New-York (1972).
- /5/ G. Wolczunowicz, "Recherches sur des cyclopentols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène", Thèse N° 1548, Université de Genève (1971).
- /6/ F.G. Cocu, "Recherches dans la série du cyclopentane", Thèse N° 1577, Université de Genève (1972).
- /7/ H. Kienitz, "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- /8/ J.H. Beynon & A.E. Williams, "Mass and Abundances Tables for Use in Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam (1963).
- /9/ A. Buchs, *Helv. Chim. Acta* 51, 688 (1968).
- /10/ A. Buchs, E. Charollais & Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta* 51, 695 (1968).
- /11/ S. Sasaki, Y. Itagaki, H. Abe, K. Nakanishi, T. Suga, T. Shishihori & T. Matsuura, *Org. Mass Spectrom.* 1, 61 (1968).
- /12/ H.F. Grutzmacher, J. Winkler & K. Heyns, *Tetrah. Letters* 1966, 6051.
- /13/ F. Benoit, J.L. Holmes & N.S. Isaacs, *Org. Mass Spectrom.* 2, 591 (1969).

- /14/ S. Meyerson & A.W. Weitekamp, Org. Mass Spectrom. 1, 659 (1968) , et réf. citées.
- /15/ J. Winkler & H.F. Grutzmacher, Org. Mass Spectrom. 3, 1117 (1970).
- /16/ J. Winkler & H.F. Grutzmacher, Org. Mass Spectrom. 3, 1139 (1970).
- /17/ M.M. Green, R.J. Cook, J.M. Schwab & R.B. Roy, J. Am. Chem. Soc. 92, 3076 (1970).
- /18/ C.G. MacDonald, J.S. Shannon & G. Sugowdz, Tetrah. Letters 1963, 807.
- /19/ C. Brunnée & H. Voshage, "Massenspektrometrie", Verlag Karl Thiernig KG, Munich (1964).
- /20/ S.D. Wards, dans "Mass Spectrometry", p. 253, Editeur D.H. Williams, The Chemical Society, Londres (1971).
- /21/ A. B. Delfino & A. Buchs, dans "Fortschritte der chemischen Forschung - Topics in Current Chemistry", N° 39 : "Computers in Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, p. 109 (1973).
- /22/ L. Cooper & D. Steinberg, "Introduction to Methods of Optimization", Saunders, Philadelphie (1970).
- /23/ P. Wolfe, Econometrica 27, 382 (1959)
- /24/ H.P. Künzi & W. Krelle, "La Programmation non Linéaire", Gautier - Villars, Paris (1969).
- /25/ H.P. Künzi, H.G. Tzschach & C.A. Zehnder, "Numerical Methods of Mathematical Optimization", Academic Press, New-York & Londres (1971).
- /26/ Réf. /1/, p. 94 et réf. citées.
- /27/ Réf. /2/, p. 134 et réf. citées.
- /28/ M. Kraft & G. Spiteller, Org. Mass Spectrom. 1, 617 (1968).
- /29/ B. Willhalm & A.F. Thomas, Org. Mass Spectrom. 1, 627 (1968).
- /30/ Réf. /1/, p. 102 et réf. citées.
- /31/ J.J. Kurland & R.P. Lutz, Chem. Comm. 1968, 1097.
- /32/ J. Kossanyi, J.P. Morizur, B. Furth & J. Wiemann, Org. Mass Spectrom. 1, 777 (1968).

- /33/ "Atlas of Mass Spectral Data", Editeurs E. Stenhagen, S.A. Abrahamsson & F.W. McLafferty, Interscience Publishers, New-York (1969).
- /34/ R.G. Ridley & A. Quayle, "Mass Spectral Data Sheets", n° 1 - 6000, Editeur "Mass Spectrometry Data Centre", AWRE, Aldermaston, Berks. (en publication continue).
- /35/ Réf. /1/, p. 104 et réf. citées.
- /36/ Réf. /2/, p. 151 et réf. citées.
- /37/ G. Horvath & J. Kuszmann, Org. Mass Spectrom. 6, 447 (1972).
- /38/ Réf. /1/, p. 107 et réf. citées.
- /39/ Réf. /2/, p. 146 et réf. citées.
- /40/ H. Budzikiewicz, Z. Pelah & C. Djerassi, Monatsh. 95, 158 (1964).
- /41/ M.M. Green & R.J. Schwab, Tetrah. Letters 1968, 2955.
- /42/ M.M. Green & R.J. Cook, J. Am. Chem. Soc. 91, 2129 (1969).
- /43/ R.S. Ward & D.H. Williams, J. Org. Chem. 34, 3373 (1969).
- /44/ J.L. Holmes, D. McGillivray & R.T.B. Rye, Org. Mass Spectrom. 7, 347 (1973) et réf. citées.
- /45/ P. Brown & C. Djerassi, Tetrah. 24, 2949 (1968).
- /46/ M.K. Strong, P. Brown & C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 2, 1201 (1969).
- /47/ R.T. Applin, H.E. Browning & P. Chamberlain, Chem. Commun. 1967, 1071.
- /48/ A.F. Thomas, B. Willhalm & J.H. Bowie, J. Chem. Soc. (B) 1967, 392.
- /49/ P. Natalis, Bull. Soc. Chim. Belg. 69, 224 (1960).
- /50/ K. Alder & F.H. Flock, Chem. Ber. 89, 1732 (1956).
- /51/ E.L. Allred, J. Sonnenberg & S. Winstein, J. Org. Chem. 25, 26 (1960).
- /52/ H.C. Brown & C.P. Garg, J. Am. Chem. Soc. 83, 2952 (1961).
- /53/ J.D. Roberts & C.W. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 71, 3925 (1949).

- /54/ F.G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors & Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta* 53, 739 (1970).
- /55/ H. Budzikiewicz, J.I. Brauman & C. Djerassi, *Tetrah.* 21, 1855 (1965).
- /56/ M. Venugopalan & C.B. Anderson, *Indian J. Chem.* 3, 20 (1965).
- /57a/ H.F. Grutzmacher & K.H. Fechner, *Tetrah.* 27, 5011 (1971).
- /57b/ P. Perros, J.P. Morizur, J. Kossanyi & A.M. Duffield, *Org. Mass Spectrom.* 7, 357 (1973).
- /57c/ H.F. Grutzmacher & K.H. Fechner, *Org. Mass Spectrom.* 7, 573 (1973).
- /58/ K. Strong & C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* 2, 631 (1969).
- /59/ F. Benoit & J.L. Holmes, *Can. J. Chem.* 49, 1161 (1971).
- /60/ A. Streltwieser, R.H. Jagow, R.C. Fahey & S. Susuki, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2326 (1958).
- /61/ R.V. Lemieux & J.W. Lown, *Can. J. Chem.* 42, 893 (1964).
- /62/ E.W. Garbisch, *J. Org. Chem.* 30, 2109 (1965).
- /63/ R.M. Acheson, *J. Chem. Soc.* 1956, 4232
- /64/ J. Dale, *J. Chem. Soc.* 1961, 910.
- /65/ Réf. /5/, pp. 8, 44, 51.
- /66/ F.G. Cocu & Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta* 54, 1676 (1971).
- /67/ Réf. /5/, p. 54.
- /68/ K. Biemann, "Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications", McGraw-Hill, New-York (1962), p. 349.
- /69/ V. Kovacic, V. Bilik & S. Kucar, *Chemicke Zvesti* 24, 52 (1970).
- /70/ G.O. Phillips, W.G. Filby & W.L. Mead, *Carbohydr. Res.* 18, 165 (1971).
- /71/ P. Brown, F. Brüsweiler & G.R. Pettit, *Org. Mass Spectrom.* 5, 573 (1971).
- /72/ H. Krone & H.D. Beckey, *Org. Mass Spectrom.* 5, 983 (1971).

- /73/ A.M. Hogg & T.L. Nagabhushan, *Tetrah. Letters* 1972, 4827.
- /74/ H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry", vol. 2, Holden-Day, San-Francisco (1964), pp. 203 - 240 et réf. citées.
- /75/ R.I. Reed, W.K. Reid & J.M. Wilson, "Advances in Mass Spectrometry", vol. 2, Editeur R.M. Elliott, Pergamon Press, Oxford (1963), p. 416.
- /76/ A. Buchs & E. Charollais, *Helv. Chim. Acta* 56, 207 (1973).
- /77/ A. Buchs & E. Charollais, Résultats non publiés.
- /78/ R. Steyn & H.Z. Sable, *Tetrah.* 25, 3579 (1969).
- /79/ G. Wolczunowicz, F.G. Cocu & Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta* 53, 2275 (1970).
- /80/ Y. Gaoni, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 705.
- /81/ Réf. /1/, p. 143 et réf. citées.
- /82/ J.H. Beynon, R.A. Saunders & A.E. Williams, *Applied Spectroscopy* 14, 95 (1960).
- /83/ E. Cant & M. Vandewalle, *Org. Mass Spectrom.* 5, 1197 (1971).
- /84/ Réf. /5/, p.77.
- /85/ H.M. Fales, G.W.A. Milne & M.L. Vestal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3682 (1969).
- /86/ Th. Posternak, "Les Cyclitols", Hermann, Paris (1962).
- /87/ Réf. /1/, pp. 197 - 203 et réf. citées.
- /88/ Réf. /2/, pp. 231 - 239 et réf. citées.
- /89/ R.H. Shapiro, K. Tomer, J.H. Beynon & R.M. Caprioli, *Org. Mass Spectrom.* 3, 1593 (1970).
- /90/ C. Djerassi & C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5756 (1965).
- /91/ Réf. /33/, pp. 48, 49.
- /92/ J.H. Beynon, B.E. Job & A.E. Williams, *Zeitsch. Naturf.* 20a, 883 (1965).
- /93/ S. Meyerson & J.L. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3045 (1965).

- /94/ R.H. Shapiro, K. Thomer, R.M. Caprioli & J.H. Beynon, Org. Mass Spectrom. 3, 1333 (1970).
- /95/ J.L. Holmes & F. Benoit, Org. Mass Spectrom. 4, 97 (1970).
- /96/ I. Howe & F.W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. 92, 3797 (1970).
- /97/ J.H. Beynon, R.M. Caprioli, R.H. Shapiro, K.B. Tomer & C.W.J. Chang, Org. Mass Spectrom. 6, 863 (1972).
- /98/ G.A. Singy & A. Buchs, Résultats non publiés.
- /99/ R.T. Gray, J. Diekman, G.L. Larson, W.K. Musker & C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 3, 973 (1970).
- /100/ G.A. Singy & A. Buchs, Helv. Chim. Acta 54, 537 (1971).
- /101/ G.A. Singy & A. Buchs, Helv. Chim. Acta 56, 449 (1973).
- /102/ G.A. Singy & A. Buchs, Helv. Chim. Acta 56, 1395 (1973).
- /103/ G.A. Singy & A. Buchs, Chimia 25, 414 (1971).

